

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Equilibrios de cambio de ión en sistemas formados por  
resina Zerolit FF, disoluciones ácidas sulfúricas de uranio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Estrada Aguilar**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322346050

66.0

EST

EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS POR  
RESINA ZEROLIT FF - DISOLUCIONES ACIDAS SULFURICAS DE  
U R A N I O.

INTRODUCCION

Objeto de este trabajo.

CAPITULO I

LA FORMULACION DEL EQUILIBRIO EN CAMBIO DE ION.

- 1.1. Relaciones basadas en la consideración del Cambio de Ión, como un proceso de adsorción.
- 1.2. Ley de acción de masas.

CAPITULO II

PRODUCTOS Y APARATOS UTILIZADOS

- 2.1. Productos y reactivos.
  - 2.1.1. Preparación de disoluciones de Sulfato de Uranilo.
  - 2.1.2. Reactivos para la preparación de las disoluciones.
  - 2.1.3. Resina Canchadora de Anión.
    - 2.1.3.1. Determinación de su capacidad.
- 2.2. Aparatos.
  - 2.2.1. Determinación del equilibrio por el método dinámico.
  - 2.2.2. Determinación del equilibrio por el método estático.

CAPITULO III

MÉTODOS DE ANALISIS

- 3.1. Analisis de uranio.
  - 3.1.1. Método fluorimétrico para la determinación cuantitativa de uranio.
  - 3.1.2. Método espectrofotométrico para la determinación de uranio.
- 3.2. Analisis de fosfatos.
- 3.3. Analisis de hierro.
- 3.4. Analisis de sulfatos.

CAPITULO IV

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE CAMBIO DE ION PARA EL

4.1. Introducción.

4.2. Experiencias previas.

4.3. Sistema Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$ .

4.4. Sistema Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$  +  $Na_2SO_4$ .

4.5. Conclusiones.

4.6. Equilibrio de Cambio de Ión basado en un proceso de adsorción.

4.7. Conclusiones.

CAPITULO V

EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS POR RESINA  
ZEROLIT FF - DISOLUCIONES ACIDAS SULFURICAS DE  $UO_2^{2+}$

5.1. Naturaleza de la adsorción de uranio por resinas cambiadoras.

5.2. Condiciones de operación.

5.3. Determinación del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

5.4. Relaciones de equilibrio para el sistema Resina Zerolit  
FF -  $UO_2^{2+}$  +  $SO_4^{=}$

5.4.1. Consideraciones generales.

5.4.2. Resultados obtenidos.

5.4.3. Conclusiones.

5.4.4. Representación del equilibrio.

5.5. Relaciones de equilibrio para el sistema Resina Zerolit  
FF -  $UO_2^{2+}$  +  $SO_4^{=}$  +  $PO_4^{3-}$ .

5.5.1. Consideraciones generales.

5.5.2. Condiciones de operación.

5.5.3. Resultados obtenidos.

5.5.4. Representación del equilibrio.

5.6. Relaciones de equilibrio para el sistema Resina Zerolit  
FF -  $UO_2^{2+}$  +  $SO_4^{=}$  +  $Fe^{3+}$ .

5.6.1. Consideraciones generales.

5.6.2. Condiciones de operación.

5.6.3. Resultados obtenidos.

5.6.4. Representación del equilibrio.

5.7. Relaciones de equilibrio para el sistema Resina Zerolit  
$$FF = UO_2^{2+} + SO_4^{2-} + PO_4^{3-} + Fe^{3+}$$

- 5.7.1. Consideraciones generales.
- 5.7.2. Resultados obtenidos.
- 5.7.3. Representación del equilibrio.
- 5.7.4. Discusión de los resultados.

## CAPITULO VI

### ENSAYOS CON SOLUCIONES OBTENIDAS EN LA LIXIVIACION DE MINERALES ESPANOLES DE URANIO

- 6.1. Influencia en el equilibrio de otros iones presentes en disolución.
- 6.2. Influencia del ión fosfato en la recuperación de uranio por Cambio de Ión.
  - 6.2.1. Ensayos de laboratorio.
    - 6.2.1.1. Características de la disolución.
    - 6.2.1.2. Resultados obtenidos.
  - 6.2.2. Resultados obtenidos en planta Industrial.

## CONCLUSIONES

## BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

### Objeto de este trabajo.-

La distribución de iones entre una solución y un sólido cambiador ha sido ampliamente estudiada con un gran número de cambiadores iónicos. Cuando una resina cambiadora de ión es puesta en contacto con una solución electrolítica, el proceso de cambio tiene lugar por intercambio de cantidades equivalentes de iones entre la resina y la solución. La reacción de cambio, reversible, tiene lugar inicialmente muy rápidamente, su velocidad va disminuyendo con el tiempo y finalmente se alcanza un equilibrio, cuya posición varía grandemente, dependiendo de un gran número de factores: tipo de cambiador, iones presentes en el proceso de cambio, concentración de la solución, temperatura, etc.

Juntamente con el proceso principal de cambio, tienen lugar otros de menor importancia, tales como la penetración de agua y electrolito de la resina, variando considerablemente la cantidad de ambos con la naturaleza de la resina y de los electrolitos. Estos efectos han de ser tomados en cuenta en una teoría que quiera ser exacta, ya que si se desprecian se obtienen pequeñas discrepancias entre las cantidades de ión liberadas por la resina y las separadas de la solución por el cambiador.

En aquellas sustancias que primeramente encontraron aplicación como cambiadores iónicos, tales como los aluminosilicatos complejos, resinas sistéticas o carbones sulfonados, el proceso de cambio tiene lugar casi en su totalidad en el interior de las partículas, las cuales poseen la estructura de un gel. Con tales sustancias no hay dificultad para la separación de sólido y solución con objeto de efectuar el análisis de ambas fases, pudiendo distinguirse fácilmente cuales son los iones asociados al sólido y cuales son los correspondientes a la solución. La única dificultad es la cantidad de sal retenida en los poros del gel, lo cual puede tener importancia si la concentración de la solución es alta.

Por estas razones la teoría de los equilibrios de cambio de ión ha sido desarrollada históricamente en dos etapas, desarrollandose paralelamente al estudio de nuevos cambiadores. De 1.945 a 1.949 se expusieron gran número de teorías y experiencias debido a la gran importancia que durante aquellos años comenzó a tener el Cambio de Ión. Esta etapa puede ser considerada como una primera aproximación y sus resultados aún son considerados válidos en su mayor parte y usados hoy día para propósitos prácticos.

Entre 1.948 y 1.951 se desarrollan técnicas experimentales mas

podríamos llamar segunda aproximación. Se desarrollan nuevas teorías que intentan explicar el fenómeno de una manera convincente. Que la teoría es aun incompleta es evidente, pero su posterior desarrollo presenta ciertas dificultades fundamentales que dificultan su progreso.

Antes de proceder a un estudio cuantitativo del proceso de cambio iónico conviene acentuar los siguientes hechos, corroborados ampliamente por los resultados experimentales: el cambio iónico tiene lugar por equivalentes, es decir, por cada equivalente gramo de iones tomados por el cambiador, éste ha de liberar otro equivalente gramo, necesidad impuesta por la neutralidad eléctrica del cambiador. Los iones en el intercambio mantienen corrientemente su carga eléctrica por lo que el cambiador se convierte en una sal altamente ionizada, aunque hay algunas excepciones en ciertos cambiadores catiónicos en la forma  $H^+$ . Los iones móviles en el cambiador se mezclan libremente unos con otros. Salvo para una observación aislada de Rothmund y Kornfeld (1), no hay evidencia de formación de más de una fase sólida, y un par de iones en un cambiador puede considerarse que forman una solución sólida continua.

Todas las teorías desarrolladas en los periodos antes indicados basadas en estas consideraciones, para dar una relación entre el grado de cambio y la concentración pueden dividirse esencialmente en dos categorías, una que implica un simple proceso de adsorción y otra que aplica el proceso de cambio de ley de acción de masas. Ambos tipos han tenido aplicación dependiendo del sistema.

El objeto del presente trabajo es estudiar cual de todas las teorías propuestas sirve a nuestros propósitos de relacionar la capacidad de cambio de la resina Zerolit FF para el ión  $UO_2^{++}$  presente en soluciones ácidas sulfúricas de  $SO_4UO_2$ , y la composición de esta solución, estudiando la distinta influencia en el equilibrio de los iones que se encuentran presentes en concentraciones apreciables en las soluciones procedentes de la lixiviación sulfúrica de los minerales de uranio. Los estudios se han realizado estudiando primeramente que factores influyen principalmente el equilibrio de un proceso de cambio, y la viabilidad de emplear para nuestro caso uno u otro tipo de relación lo que nos permitirá el cálculo, desde el punto de vista de la Ingeniería Química, de unidades destinadas a la recuperación de uranio de soluciones diluidas, por Cambio de Ión. Igualmente se estudió la influencia de un ión dado presente en solución al variar su concentración, en la posición del equilibrio para el uranio, así como la competencia entre los distintos iones presentes en soluciones complejas de uranio.

## CAPITULO I

### LA FORMULACION DEL EQUILIBRIO DE CAMBIO DE ION

1. Las distintas teorías desarrolladas para hallar una relación entre el grado de cambio y la concentración de la solución, pueden clasificarse dentro de dos grupos generales: aquellas que intentan explicar el equilibrio considerando el proceso de cambio como un proceso de adsorción, y las que lo presentan desde el punto de vista de la ley de acción de masas.

#### 1.1. Relaciones basadas en la adsorción.-

Las primeras ecuaciones empleadas para correlacionar las proporciones de iones intercambiables en el sólido y en la solución, fueron empíricas casi todas ellas, y, desde el punto de vista práctico de resumir un gran número de datos experimentales, estas ecuaciones empíricas fueron muy valiosas.

Poco después de que Way demostró la existencia del fenómeno de cambio de ión, Boedeker propuso describir el cambio por medio de la ecuación:

$$X = k a^n$$

donde  $X$  = cantidad absorbida,  
 $a$  = cantidad inicial de electrolito,  
 $k$  y  $n$  = constantes.

Casi al mismo tiempo Wolff propuso la ecuación:

$$X = k_1 = \frac{k_2 C}{C + K_3}$$

donde  $X$  = cantidad absorbida.  
 $C$  = concentración en el equilibrio de electrolito,  
 $k_1, K_2, K_3$  = constantes.

La más general, derivada por analogía con la isoterma de adsorción de Freundlich (la cual es asimismo empírica) es:

$$\frac{M_{Ax}}{M_{Bx}} = K. \frac{\left| A^+ \right|^{p_1}}{\left| B^+ \right|^{p_2}}$$

donde:

$M_{Ax}$  y  $M_{Bx}$  = moles de A y B por gramo de cambiador

$A^+$  y  $B^+$  = concentración de  $A^+$  y  $B^+$  en solución de moles/l.

$p_1$  y  $p_2$  son menores que la unidad.

Una ecuación más simple de la misma forma, es la de Rothmund y Kornfeld (1):



donde  $p$  es también menor que la unidad.

Esta ecuación ha sido bastante empleado, ya que casi todos los datos obtenidos en procesos de cambio de ión pueden ser representados en coordenadas logarítmicas obteniéndose una línea recta.

Wiegner aplicó la isoterma de Freundlich al cambio de ión, empleando la relación:

$$\frac{X}{m} = kC^{1/p}$$

donde  $\frac{X}{m}$  = cantidad adsorbida por gramo de adsorbente,

$C$  = concentración de equilibrio,

$k$  y  $p$  = constantes.

Posteriormente Wiegner y Jenny (2) se dan cuenta de que la isoterma de Freundlich no indica una capacidad finita del cambiador como de hecho sucede, y entonces modifican su relación

$$\frac{X}{m} = k \left( \frac{C}{a-C} \right)^{1/p}$$

donde  $a$  es la concentración inicial.

Esta ecuación ha sido empleada para procesos de cambio en aluminosilicatos sintéticos y membrana (3) (4); Renold (5) ha empleado a veces una ecuación similar para un aluminosilicato sintético.

Otra ecuación empírica, que guarda cierta analogía con la isoterma de Freundlich, es la debida a Vageler:

$$X = \frac{a s}{a + C}$$

$X$  = cantidad cambiada por gramo de sólido

$a$  = cantidad de electrolito añadida

$s$  = constante

$C$  = constante.

Comparando muchos de los aspectos del cambio de ión con los de una adsorción del tipo de las de Langmuir, R. Kunin (6) encuentra cierta analogía. Boyd, Schabert y Adamson (7) han dado una ecuación para la adsorción de los iones de un electrolito:

$$\left( \frac{X}{m} \right)_A^{V^+} = \frac{k b_1 (C_A^{V^+})^{V_1^+}}{1 + b_1 (C_A^{V^+})^{V_1^+} + b_2 (C_B^{V_1^+})^{V^+}}$$

$\left(\frac{x}{m}\right)_A^{V+}$  = cantidad de  $A^{V+}$  adsorbida por gramo de cambiador.

$C_A^{V+}$  y  $C_B^{V+}$  = actividades de los cationes en la solución en equilibrio.

$b_1$  y  $b_2$  = constantes relacionadas con la energía de adsorción de los cationes.

Jenny (8) ha aplicado una aproximación estadística al problema, derivando una relación para el cambio de dos iones de igual valencia, encontrando una relación del tipo:

$$w = \frac{+(S + N) \pm \sqrt{(S + N)^2 - 4SN \left(1 - \frac{vw}{vb}\right)}}{2 \left(1 - \frac{vw}{vb}\right)}$$

donde:

$w$  = número de cationes cambiados en el equilibrio.

$N$  = número de cationes iniciales

$S$  = capacidad de saturación,

$vw$  y  $vb$  = constantes para cada ión.

Jenny indica que bajo ciertas condiciones ( $vw = vb$ , es decir, las propiedades de cambio de los dos iones son similares); esta relación se reduce a

$$w = \frac{S - N}{S + N}$$

expresión bastante parecida a la de Vageler.

Davis (9) extiende la aproximación de Jenny a iones de valencia distinta y posteriormente Krishnamoorthy, Davis y Overstreet (10) desarrollan una analogía entre el cambio de ión y el equilibrio de adsorciones de mezclas de gases.

Hügfeldt (11) ha realizado un estudio comparativo de la mayor parte de las ecuaciones propuestas para representar el equilibrio del proceso de cambio como una isoterma de adsorción. Para el cambio de iones de igual valencia, la ecuación de cambio es:

$$K' = \frac{a_A C_{BR}}{a_B C_{AR}}$$

donde  $a$  y  $C$  son actividades y concentraciones respectivamente. Define la fracción molar para ambas fases como:

$$\alpha = \frac{C_{B+}}{\alpha_0} \quad " \quad B = \frac{C_{BR}}{S_0}$$

del cambiador. Para el caso de soluciones diluidas

$$K' = \frac{(1 - \alpha) B}{\alpha(1 - B)}$$

Si se representa  $K = f(B)$ , se obtienen tres tipos de curvas de equilibrio: 1)  $dK/dB < 0$  ", 2)  $dK/dB > 0$  ", 3) curvas que poseen un máximo con un mínimo. De todas las ecuaciones propuestas tan solo la isoterma de Freundlich nos conduce a los tres tipos de curva. La de Rothmund-Kornfeld puede también extenderse fácilmente a los tres tipos de curvas indicados, e indica que empleando esta ecuación, la constante termodinámica de equilibrio puede representarse por:

$$K_c = k^{1/p}$$

Siendo  $k$  y  $p$  constantes empíricas.

## 1.2. Ley de acción de masas.

Las muchas experiencias realizadas en el campo de Cambio de Ión indican que todos los grupos electrólitos en una resina experimentan reacciones de cambio, y que la posición del equilibrio es independiente del tamaño de partícula de la resina. Sin embargo, los recientes trabajos de Bauman y colaboradores (12) (13) sobre la posibilidad de aplicar la ley de acción de masas a los equilibrios de cambio de ión indican que el grado de hinchamiento de los cambiadores aniónicos de tipo sulfónico de distintos grados de reticulación influyen grandemente en el equilibrio de cambio de ión.

Aparte de esto la ley de acción de masas ha encontrado gran dificultad en su aplicación por no poder disponer de datos seguros en la mayoría de los casos y porque muchos de los sólidos estudiados no son homogéneos. Sin embargo la mayor dificultad encontrada en la aplicación de la ley de acción de masas reside en la dificultad existente en la mayoría de los sistemas bajo estudio de conocer las actividades de las distintas especies iónicas presentes en un proceso de cambio iónico, tanto en la solución como en el sólido. Ha de tenerse en cuenta que estas dificultades son inherentes no solo al fenómeno de cambio de ión sino a casi todas las reacciones iónicas, incluyendo los sistemas homogéneos.

A pesar de todas las dificultades encontradas no puede decirse que la ley de acción de masas no sea válida aplicada al proceso de cambio; su facilidad de aplicación depende del sistema bajo estudio y del número de datos disponibles sobre el mismo, y esta posibilidad es la que constituye uno de los objetos de este trabajo.

Si se considera una resina cambiadora de ión como una solución sólida de iones  $A^+$  y  $B^+$  mezclados, se puede esperar que el cambio venga gobernado por una forma de la ley de acción de masas, respondiendo a una ecuación del tipo

$$K_c = \frac{|RB|}{|RA|} \frac{A^+}{B^+}$$

De acuerdo con las ideas clásicas, pueden tomarse concentraciones en vez de masas activas y aunque se reconoce la necesidad de introducir

coeficientes de actividad, para iones similares, tienden a anularse en ambas fases en primera aproximación. El valor de  $K_c$  expresa prácticamente la afinidad relativa de los dos iones por la resina, pudiendo considerarse como un coeficiente de selectividad. Muchos autores han encontrado experimentalmente que el coeficiente de selectividad es una medida muy útil de la afinidad iónica. Para un cambio no muy elevado de condiciones, tales como la relación  $|A^+| / |B^+|$  en solución, molalidad de la misma, y naturaleza de los aniones o cationes presentes en la misma,  $K_c$  es aproximadamente constante. Si los iones que intervienen en el proceso de cambio no tienen la misma valencia, es difícil decidir como han de expresarse las masas activas de los iones presentes en la resina, ya que esta puede expresarse como fracciones molares, fracciones equivalentes, molalidad neta, molalidad referida al agua, etc. El valor numérico de  $K_c$  dependerá de la función escogida arbitrariamente.

Sin embargo, un tratamiento tan simple de la teoría del equilibrio implica que ambas fases, acuosa y resina, se comportan como soluciones ideales, lo cual no pasa de ser una aproximación; ya que es bien conocido el hecho de que las soluciones electrolíticas son no ideales. Cuanto más se ha profundizado en la naturaleza del proceso de cambio, han aparecido mayores discrepancias en los resultados obtenidos aplicando la forma simple de la ley de acción de masas. Las desviaciones se manifiestan en la inconstancia en el valor de  $K_c$ .

Puesto que ambas fases pueden no ser ideales, debe corregirse la expresión que nos dé  $K_c$  introduciendo en ella los coeficientes de actividad para ambas fases. Si es posible efectuar esta corrección, puede conocerse fácilmente cual de las dos fases es la que mas se aparta de la idealidad. Algunos autores han propuesto correlacionar datos hallando las desviaciones de la ley de Raoult para la fase resina, y aplicar luego la ecuación de Duhem-Margules para calcular los coeficientes de actividad de la fase resina.

Gregor (14) (15) aplicando un razonamiento termodinámico, llega a la conclusión de que el cambio experimentado por el cambiador en su volumen durante el proceso de cambio ha de tenerse en cuenta. Para el cambio de dos iones que no forman compuestos fuertemente disociados con el cambiador, la expresión termodinámica para el cambio es:

$$RT \ln \left( \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \right)_R \left( \frac{a_{B^+}}{a_{A^+}} \right)_S = p (\bar{V}_{B^+} - \bar{V}_{A^+}) R$$

donde:

$p$  = presión de hinchamiento

$a$  = actividad termodinámica

$R$  = fase resina

$S$  = fase solución

$\bar{V}$  = volumen iónico específico

Es fácil de ver que  $K_c$  no será constante a menos que  $\bar{V}_{A^+} = \bar{V}_{B^+}$

La expresión  $(a_{A^+}/a_{B^+})_R / (a_{B^+}/a_{A^+})_S$  se emplea como coeficiente de selectividad, el cual varía cuando la composición de la resina varía respecto al ión cambiante, fenómeno comprobado por muchos autores.

tad del tratamiento cuantitativo del problema desde el punto de vista de la ley de acción de masas. Cada teoría se ha desarrollado bajo la suposición de que el otro efecto es despreciable.

Glueckauf (16) y Duncan (17) incorporan a su teoría ambos efectos, realizando las necesarias experiencias, siendo su tratamiento del problema de los más satisfactorios de todos los expuestos. Métodos equivalentes han sido empleados por Boyd y Soldano (18) y por Davies y Yeoman (19) con conclusiones parecidas. El modelo empleado considera un equilibrio tipo Donnan entre la solución acuosa diluida externa y el electrolito concentrado. En el desarrollo de su teoría supone que el equilibrio de cambio depende fundamentalmente de las interacciones existentes entre los iones que componen el sistema. Aplicando la regla de Harned para el cálculo de actividades aproximadas de electrolitos mezclados, deduce la siguiente expresión para el cambio de iones monovalentes:

$$RT \ln \frac{B_R (\gamma_B)_R}{A_R (\gamma_A)_R} \cdot \frac{A_S (\gamma_A)_S}{B_S (\gamma_B)_S} = \pi (\bar{V}_A Z - \bar{V}_B)$$

donde los términos  $\gamma$  son coeficientes de actividad molal medios. Agrupando términos se ve que el coeficiente de selectividad práctico viene dado por:

$$\ln K_c = \ln (\gamma_B / \gamma_A)_S - \ln (\gamma_B / \gamma_A)_R + \pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B) / RT$$

En esta expresión:

$\pi$  = presión de hinchamiento,  $\pi = \pi_r - \pi_s$

$\bar{V}$  = volumen molal parcial del ión,

$\gamma$  = coeficiente de actividad

$\pi_r$  y  $\pi_s$  = presión osmótica fase resina y solución.

El primer término de la derecha, en la anterior expresión es despreciable para soluciones diluidas. Por tanto, la selectividad depende a) de los efectos de la actividad del electrolito de la fase resina, b) del cambio de la energía de hinchamiento.

Los resultados obtenidos por los autores indican claramente que para iones simples y resinas corrientes, la energía de hinchamiento tiene poca influencia en la posición del equilibrio de cambio. En otras palabras, el efecto de la actividad interna es el más importante. Para ellos el problema se centra en la determinación de los coeficientes de actividad para la fase resina; aun suponiendo que la fase resina esté totalmente disociada, el problema presenta grandes obstáculos. Muy poco se conoce sobre las actividades de las soluciones de sales mezcladas, y nada prácticamente para soluciones muy concentradas de mezclas de sales de polielectrolitos, salvo la indicada regla de Harned,

calcular los coeficientes de Harned.

Bonner (20), en una serie de ensayos ha medido equilibrios con cambiadores catiónicos, desarrollando una escala de selectividad para procesos de cambio en los que intervienen iones mono o divalentes. Los coeficientes de selectividad por él calculados varían con la proporción de Divinilbenceno en la resina, es decir, con el grado de reticulación de la misma.

Los valores obtenidos los corrige para efectos de la actividad y calcula la constante de equilibrio basado en el método propuesto por Argensinger y Davidson (21):

$$\log K_a = \int_0^1 \log \left( K_c \frac{\sqrt{B_x}}{\sqrt{A_x}} \right) dq_A$$

expresión deducida aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem. En la anterior expresión  $K_a$  es la constante de equilibrio termodinámica y  $K_c$  la constante de equilibrio en función de las concentraciones.

Los coeficientes de selectividad para resinas aniónicas fuertemente básicas de tipo amonio cuaternario han sido tabulados por Bauman y Wheaton (22), Kunin y Mc Garvey (23) y Gregor y colaboradores, (24). Gregor ha indicado dos tipos de iones, aquellos que muestran poca variación en el coeficiente de selectividad cuando varía la composición de la resina, y los que sus coeficientes de selectividad dependen de la composición de la resina.

Otras muchas ecuaciones derivadas de la ley de acción de masas han sido propuestas en los últimos años. Frisch y Mc Garvey (25) estudiando la posibilidad de desarrollar el cambio de ión por un método continuo, llegan a la conclusión de que en la mayoría de los procesos de cambio industriales el equilibrio viene expresado por la expresión:

$$K = \left( \frac{1 - X_A}{X_A} \right) \left( \frac{y_A}{1 - y_A} \right)$$

donde  $y_A$  y  $X_A$  son las fracciones equivalentes del ión A en las fases líquida y resina respectivamente. Esta expresión no es más que la Ley de masas para el mismo cambio entre iones de igual valencia, aunque sugieren su aplicación con resultados bastantes aproximados para el caso de iones de distinta valencia.

Otro intento para expresar el equilibrio de cambio de ión por medio de una fórmula empírica basada en la ley de acción de masas, es el de Takeo Yamabe (26) (27) (28); correlaciona los coeficientes de partición  $P$  de los iones entre resina y solución por medio de la expresión:

$$\log P_A = \log K + n \log P_B$$

donde  $P_A$  y  $P_B$  son los coeficientes de partición para los iones A y B,

K es una constante relacionada con la valencia de cada ión. Esta fórmula la aplica con éxito tanto al proceso de cambio catiónico como al aniónico.

Aplicando el equilibrio de Donan el mismo autor da para el caso de cambio entre iones de igual carga, la expresión (29):

$$\frac{Q_A + E_A}{CQ_B + E_B} = n \frac{N_A}{N_B}$$

donde Q y E son las concentraciones iniciales de la resina y solución, N es la concentración de la solución en el equilibrio y n una constante. Esta relación no es válida para el cambio de iones de distinta valencia.

Mirishi Sobue (30) determina la constante de equilibrio por medidas del espectro infrarrojo del ión cambiado en la fase resina empleando una película de carboximetilcelulosa como ión cambiador.

El estudio termodinámico del cambio de ión realizado por Gutierrez Rios (31) para el intercambio entre iones de igual valencia, conduce a la expresión:

$$K'a = \frac{Q_A^n + Q_{Bad}}{Q_B^n + Q_{Aad}} = \frac{K_B r_A}{K_A r_B}$$

donde  $Q$  = actividad iónica,  $r$  = radio iónico hidratado y  $n$  = número de moles en solución. Llega a la conclusión de que la actividad del ión adsorbido es función no solamente de la fracción presente, sino de la concentración total de la solución.

Kraus y Nelson (32) han estudiado el proceso de cambio en el caso de participación en él de complejos de distintos metales. Para metales que forman complejos reversibles, el medio es el agente que controla la fracción iónica del metal convertida en un complejo específico por tanto, si uno de los complejos es absorbido por el cambiador, el medio controla la adsorbilidad global del metal.

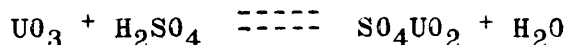
De todo lo anteriormente expuesto se deduce que no hay una solución que sea aplicable universalmente al equilibrio de cambio de ión. Para cada sistema particular se encuentra una solución, dependiendo de las características del sistema en sus dos fases, resina y solución. Por otro lado la dificultad en evaluar los coeficientes de actividad de las distintas especies iónicas presentes, sobre todo en el caso de disoluciones concentradas dado el poco conocimiento que sobre las mismas se tiene, hace casi imposible la aplicación de todas aquellas ecuaciones basadas en la ley de acción de masas. Recogiendo las palabras de Glueckauf. "no existe ninguna relación aplicable a todos los casos u si esta existiera sería de una complejidad tal que sería muy difícil su manejo".

Por tanto, en nuestro trabajo, y dada la complejidad y el poco conocimiento que sobre las soluciones a tratar se posee en la actualidad, nos limitaremos a hallar de entre todas las ecuaciones propuestas cual es la mejor que nos sirve para representar el equilibrio, expresión que nos permite el estudio de la recuperación de Uranio desde el punto de vista de la Ingeniería Química.

2. PRODUCTOS Y APARATOS UTILIZADOS.-

2.1. Productos y reactivos.-

2.1.1. Preparación de disoluciones de Sulfato de Uranilo.- En todos los ensayos se parte de una disolución de Sulfato de Uranilo obtenida a partir de trióxido de uranio y ácido sulfúrico en la proporción indicada por la estequiometría de la reacción:



El trióxido de uranio se obtuvo a partir de Uranato sódico, sal resultante de la precipitación con  $\text{OHNa}$  del eluido procedente de las columnas de cambio de ión, a pH 7. Este uranato se disuelve con ácido nítrico concentrado dando así una disolución de nitrato de uranilo, que se purifica por extracción en columnas de relleno con fosfato de tributilo y queroseno. El extracto se reextrae con agua quedando una disolución acuosa de nitrato de uranilo, la cual tratada con amoníaco gaseoso y peróxido de hidrógeno precipita el compuesto  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El hidrato obtenido no contiene exactamente la cantidad de agua dada por la anterior fórmula, por lo que se somete a un secado y un fraguado posterior con agua, secándose nuevamente la masa así obtenida, dando el dihidrato. Este hidrato se somete a una calcinación en un horno rotativo a  $400^\circ\text{C}$  y el producto así obtenido se tamiza entre  $+28 - +200$  mallas, enviándose los finos a la etapa de fraguado y recogiendo la fracción intermedia. El  $\text{UO}_3$  así obtenido contiene cantidades variables de agua debido a su gran higroscopicidad.

En todos los ensayos se parte de una disolución de  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  con una concentración inicial de 5 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$  tomando en cada caso la cantidad adecuada para obtener la concentración adecuada.

2.1.2. Reactivos para la preparación de las disoluciones.- La concentración de las distintas soluciones ensayadas en iones sulfato, fosfato y hierro férrico se ajustó al valor deseado empleando para ello  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  químicamente puros. Antes de poner en contacto la resina y la solución se ajusta el pH de la misma a 1,8 con ácido sulfúrico, filtrándose seguidamente para separar los residuos insolubles.

2.1.3. Resina Cambiadora de Anión.- La resina empleada en todos los ensayos es resina comercial Zerolit FF de la casa United Water Softeners (Inglaterra). Esta resina es un polímero de estireno con un contenido del 8% en divinilbenceno como agente reticulante y con grupos cambiadores constituidos por bases de amonio cuaternario. Esta resina se expende en la forma Cloruro con un contenido en humedad del 45% aproximadamente. El análisis de tamizado de esta resina se da en la tabla I.



Se expresa como equivalentes de ión intercambiable por litro de resina. La determinación de la capacidad se realiza de acuerdo con el método desarrollado por Kunin y Fisher (42) (43) que consiste en poner la resina en una forma aniónica determinada, cambiando el ión móvil de la resina por otro ión de una disolución pasada a través de ella cuya afinidad por la resina sea muy grande. Después de que la reacción sea completa se valora el ión cambiado.

TABLA I

Análisis de tamizado de la resina Zerolit FF seca.

| Núm. del tamiz. | Abertura m/m. | Rechazos % | Rechazos acumulados % |
|-----------------|---------------|------------|-----------------------|
| 20              | 0,900         | - - -      | - - -                 |
| 28              | 0,606         | 0,1        | 0,1                   |
| 35              | 0,405         | 61,1       | 61,2                  |
| 48              | 0,287         | 36,6       | 97,8                  |
| 65              | 0,209         | 0,9        | 98,7                  |
| 100             | 0,151         | 0,9        | 99,6                  |
| 150             | 0,104         | 0,1        | 99,7                  |
| - 150           | - -           | 0,3        | 100,0                 |

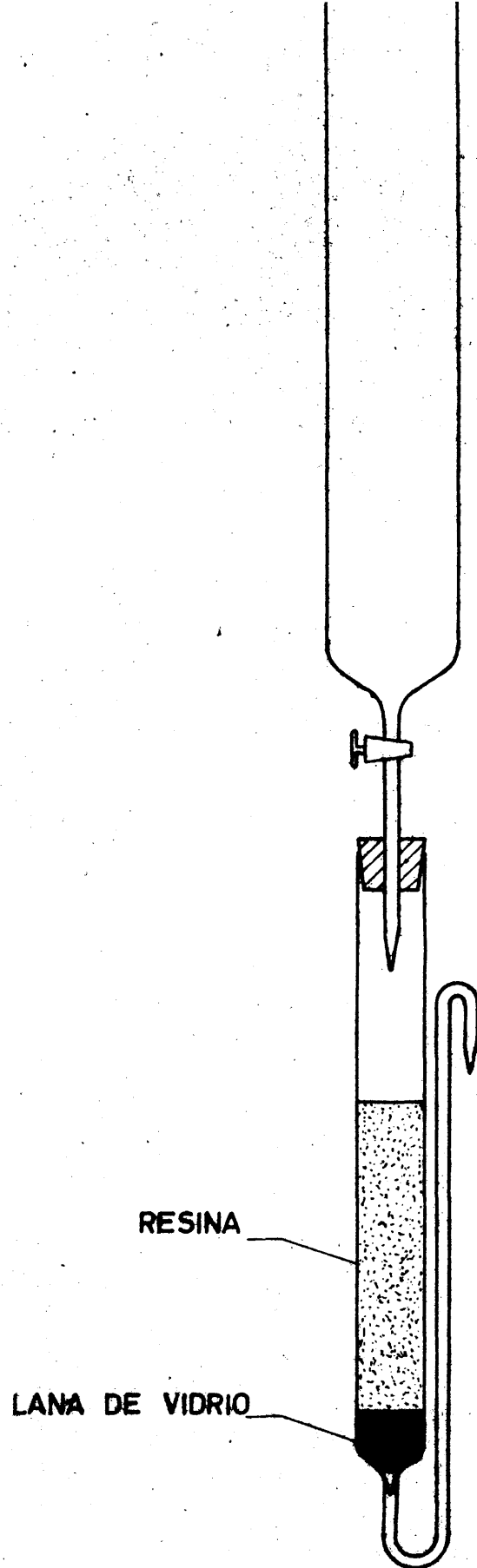
El procedimiento seguido es el siguiente: Se pone en agua una muestra de resina virgen durante 24 horas, de ella se toman 10 ml. de resina y se colocan en un embudo a través del cual se hace gotear un litro de solución de HCl 1M para asegurar que la resina está totalmente en forma de cloruro. Se lava con alcohol hasta que el efluente es neutro al anaranjado de metilo. Se trata la muestra con un litro de disolución de hidróxido amónico (1 %); el efluente se recoge en un matraz aforado exactamente a un litro, y seguidamente se pasa por la resina un litro de disolución, de Sulfato sódico al 4%, recogiendo el efluente en un matraz aparte. Se determina el contenido en cloruros de cada uno de los líquidos recogidos por valoración con nitrato de plata 0,1N usando  $K_2CrO_4$  como indicador. El cálculo para ambas soluciones es:

$$\frac{\text{ml. AgNO}_3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 10}{10} = \frac{\text{ml. AgNO}_3 \cdot 10^{-1}}{100} = \frac{\text{equivalent.}}{1/\text{resina.}}$$

La capacidad calculada por valoración de la solución amoniacal se aproxima a la capacidad de cambio de los grupos débilmente básicos de la resina, y la calculada por valoración de la solución de sulfato sódico es la capacidad de los grupos fuertemente básicos. La capacidad total es la suma de ambas.

En este caso los mililitros de nitrato de plata gastados para valorar la disolución amoniacal ha sido 3,6, y para valorar la disolución de sulfato sódico 13,8, que equivale a una capacidad de 0,36 eq./l. de resina para los grupos débilmente básicos y de 1,38 eq./l. para los grupos fuertes.

La capacidad total asciende a 1,74 eq./litro de resina.



**Fig.1**

Para la determinación del equilibrio en los distintos sistemas estudiados se han seguido dos técnicas diferentes: método dinámico en columna y método estático.

### 2.2.1. Determinación del equilibrio por el método dinámico.-

Por este método, una muestra de resina puesta previamente en forma suelta pasando a través de ella un exceso de disolución de sulfato sódico 1M para asegurar la completa sustitución de los grupos activos Cl que inicialmente se encuentran en la resina en su forma comercial por el grupo sulfato, se colocan en una columna de vidrio de nivel constante. La resina va sobre un soporte de lana de vidrio; en la cabeza de la columna va un embudo de bromo en el que se pone la disolución que va a pasar por la resina, haciéndola gotear sobre la misma de tal manera que la resina esté siempre cubierta por la solución para evitar la formación de canales que darían una dirección preferente de flujo. Los tiempos de contacto empleados son de 10 y 20 minutos aproximadamente para las fases de carga y elución. El tiempo de contacto no es posible controlarlo exactamente ya que debido al pequeño volumen de resina empleado en estos ensayos (5 ml), los caudales correspondientes a estos tiempos de contacto son de 0,1 y 0,2 ml/minuto, de acuerdo con la expresión:

$$G = \frac{V \cdot e}{t}$$

donde V es el volumen de resina, e la porosidad del lecho y t el tiempo de contacto en minutos. Sin embargo puede asegurarse que el tiempo de contacto mínimo entre la disolución y la resina, nunca descendió de los límites indicados.

La cantidad de resina empleada se tomó igual a 5 ml. con objeto de que el consumo de disolución de carga y de eluyente no fuese demasiado elevado, ya que en todos los casos se pasó un mínimo de un 200 % de la cantidad teórica necesaria para saturar la resina.

De acuerdo con la cantidad de resina a emplear en estos ensayos se dimensionó la columna, de forma que el lecho de resina alcanzara una altura mínima de 5 cm. en la misma. El diámetro interno de la columna empleada fué de 11,5 mm., y el del tubo de nivel constante fué de 0,9 mm. en la salida. La altura del lecho de resina en esta columna es de 4,85 cm.; la regulación del gasto de disolución, puesto que la columna es de nivel constante, se hace por medio de la llave colocada a la entrada de la columna. La altura de la lana de vidrio empleada como soporte del lecho de resina es de 1,5 cm. Un esquema de la instalación se da en la figura 1.

En un trabajo anterior (44) (45) se ha comprobado la no influencia del diámetro en la fijación de un ión determinado por la resina pudiendo reducirse este diámetro a 1/2 pulgada. En aquellas experiencias donde no fué posible lavar la resina antes de su elución, lavado destinado a arrastrar el exceso de disolución de carga que queda impregnado la resina y devolver al lecho las características iniciales, se drenó la columna aplicando vacío al tubo de nivel constante hasta que la resina estuvo completamente seca.

En este tipo de columna ha de tenerse en cuenta que existe un efecto muy marcado de desplazamiento y alargamiento de las curvas de elución (44) debido a la retención en el tubo de nivel constante de las fracciones más densas del eluido a través de la cual se difunde la menos densa; el único inconveniente debido a este efecto es un mayor consumo de eluyente, no para la elución propiamente dicha sino como agente de arrastre. En estos ensayos esta dificultad desaparece ya que en todos los casos se ha empleado un gran exceso de solución eluyente sobre la cantidad teórica necesaria.

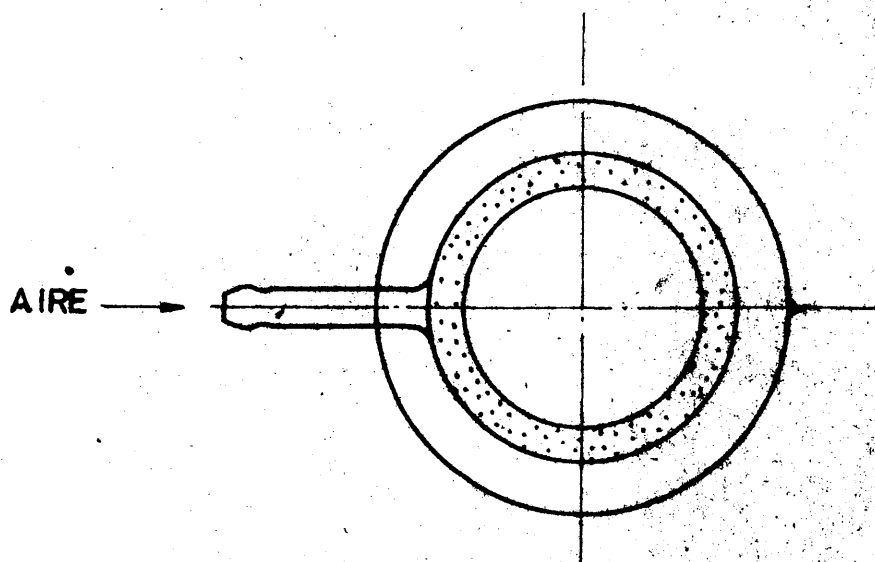
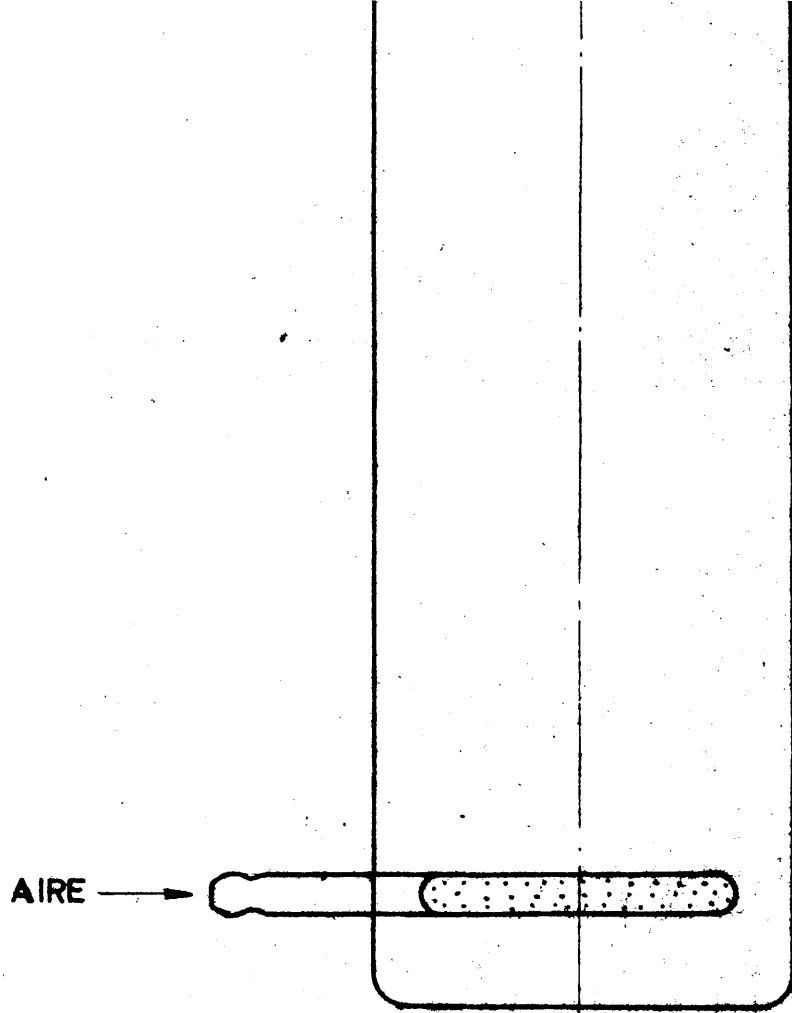
Este método de determinar el equilibrio se ha empleado en aquellos casos en que la concentración de la disolución en el ión bajo estudio era bastante elevada, pudiendo considerarse que la disolución era concentrada. Para concentraciones baja el método no resulta adecuado debido a que el equilibrio se establece para una concentración muy pequeña en la fase resina, y como ha de emplearse un gran exceso de eluyente para asegurar la completa elución del ión absorbido, la concentración del mismo en el eluido resulta muy baja, con lo que el error de análisis propio de estas bajas concentraciones se traduce en un error bastante considerable al referirlo a la concentración de la fase resina. Tal es el caso de todas aquellas disoluciones en las que el ión bajo estudio es el  $UO_2^{2+}$ . Por este método el consumo de reactivos resulta muy elevado.

2.2.2. Determinación del equilibrio por el método estático.— Este es el procedimiento más fácil para la determinación del equilibrio. Consiste en poner en contacto una cantidad conocida de resina y disolución durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio; cuando este ha sido alcanzado se analizan la disolución y la resina para el ión bajo estudio. La mayor dificultad de este método está en el análisis de la fase resina; sin embargo y para disoluciones diluidas el método de análisis se simplifica grandemente ya que es correcto determinar la composición de la fase líquida antes y después del equilibrio con una cantidad conocida de resina, calculando la concentración de la misma por diferencia entre las concentraciones inicial y final de la solución (46).

Este método es el empleado para la determinación del equilibrio en sistemas en los que el anión es el ión que nos interesa considerar, ya que en ningún caso la concentración del mismo en solución es superior a 0,004 M/l.

Para disminuir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio el sistema formado por la resina y la solución se somete a una agitación uniforme con aire a presión, con lo que se favorece la difusión de los iones de la disolución a la resina.

El aparato utilizado consiste en un vaso de vidrio de 1 litro de capacidad, provisto de un distribuidor circular para la inyección del aire. El esquema del aparato se da en la figura 2. Todos los ensayos se realizan en un termostato a temperatura constante de 20°C; una vez alcanzado el equilibrio se separa la solución que sobrenada y se analiza para los iones bajo estudio, determinando por diferencia con la concentración inicial, la de la fase resina.



**Fig. 2**

3. MÉTODOS DE ANÁLISIS.-3.1. Análisis de uranio.-

La necesidad de determinar cuantitativamente uranio en un intervalo de concentraciones que abarca desde aproximadamente 10 mg.  $U_3O_8/l.$  a 1 g./l., obliga al empleo de más de un método de análisis, según sea la concentración en uranio de la disolución.

Para pequeñas cantidades de uranio, del orden de algunos miligramos por litro (33), es preciso el empleo de un método de gran sensibilidad. Para disoluciones conteniendo hierro y sulfatos que interfieren con el uranio en el método espectrofotométrico se utiliza el método fluorimétrico, de gran sensibilidad y especificidad y que proporciona errores al menos un 10% mas pequeños (34) que otros métodos posibles, para la determinación de uranio en este intervalo de concentraciones. Entre 0,1 y 1 g.  $U_3O_8/l.$  conviene usar el método espectrofotométrico, que da valores aceptables (35). En estas concentraciones la determinación gravimétrica de errores por defecto y el método volumétrico basado en la reducción de uranio y posterior dicromatometría, tiene el inconveniente de la presencia de sustancias en algunas de las disoluciones objeto de estudio que interfieren en el proceso redox. El método espectrofotométrico es además rápido y apto para la determinación de muestras en serie.

3.1.1. Método fluorimétrico para la determinación cuantitativa de uranio.- El método fluorimétrico se basa en la intensa fluorescencia que desarrollan trazas de uranio fundidas con fluoruro sódico al exponerse a la luz ultravioleta (33) (34).

Empleando fluoruro sódico como fundente, la fluorescencia emitida por los discos es proporcional al contenido de uranio. En esta relación se basa la aplicación de la fluorimetría. En los fluorímetros se emplea luz ultravioleta de gran longitud de onda (3650 Å) ya que en estas condiciones la fluorescencia emitida es específica del uranio. Sin embargo existen elementos como Cr, Mn, Ce, Pt, cuya presencia aun en muy pequeñas cantidades (hasta una  $\gamma$ ) produce amortiguamiento de la fluorescencia hasta del 10%.

El procedimiento fluorimétrico de análisis de uranio comprende las siguientes etapas: preparación de la muestra, eliminación del efecto amortiguador, evaporación, fusión y lectura de los discos. La cantidad de muestra necesaria es siempre muy pequeña pues en fluorímetros de sensibilidad media es suficiente tomar para la preparación del disco fluorescente cantidades del orden de  $10^{-8}$  g. (36).

3.1.1.1. Procedimiento.- Las disoluciones empleadas para la determinación del equilibrio contienen hierro y otros elementos que pue

den interferir con el uranio en la determinación por fluorimetría directa, debido a la existencia del efecto amortiguador, siendo necesario realizar una extracción con acetato de etilo empleando nitrato de aluminio como agente salino. En algunos casos, donde los únicos iones presentes en la disolución son  $UO_2^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  el análisis se ha realizado por fluorimetría directa. Como fundente se utiliza una mezcla de  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  y NaF en la relación 45:45:10.

El procedimiento seguido es el siguiente: se pipetea una cantidad conveniente de la disolución a analizar y se lleva a sequedad en medio nítrico. El residuo seco se disuelve con la cantidad de nítrico necesaria para que, después de aforar, la concentración de ácido sea del 5%. Se toman 5 ml. de la disolución aforada y se llevan a un tubo de 50 ml. provisto de tapon esmerilado y se adicionan 10 g. de nitrato de aluminio y se calienta al baño María hasta disolución. Paralelamente se hace un ensayo en blanco con 5 ml. de solución de ácido nítrico al 5% y 10 g. de nitrato de aluminio, y un ensayo patrón preparado pipeteando 5 ml. de solución patrón (medio nítrico 5%) cuya concentración en uranio sea análoga a la que se estima hay en el problema.

Se añaden a cada disolución 10 ml. de acetato de etilo y se agita fuertemente durante dos minutos. Después de 10 minutos de reposo, se toman 5 ml. de la capa orgánica y se filtran por papel Albert 242 sobre tubos pequeños provistos de tapon esmerilado. Para evitar la evaporación se llevan inmediatamente 0,1 ml. a dos platillos de platino por muestra, evaporando en frío. Se añaden 0,5 g. de mezcla fundente a cada platillo y se funde a mano con mechero en un enrejado de triángulos de tierra pira. Una vez fundidos se tienen a la temperatura de fusión durante 2,5 minutos, procurando que esta no se eleve más para evitar la solubilidad del platino. Después se dejan enfriar durante un minuto y se colocan en un desecador durante 20 minutos al cabo de los cuales se hace la lectura en microamperios en un fluorímetro de reflexión Galvanek-Morrisón J.A. 2600. Si es Lp la lectura media de la disolución problema en  $\mu A$ , Lb la del blanco y Ls la del patrón, el contenido en  $U_{3O_8}$  del problema viene dado por la expresión:

$$X = Cs \frac{Lp - Lb}{Ls - Lb}$$

donde Cs es el contenido conocido de uranio del patrón. Calculado X puede deducirse la concentración de la muestra original.

3.1.1.2. Análisis de soluciones de uranio sin iones que interfieren.— En este caso no hay efecto amortiguador, procediéndose como en el apartado anterior excepto en lo referente a la extracción con acetato de etilo que no se realiza.

Para este método las desviaciones de los resultados respecto a la concentración real de uranio, serán generalmente por defecto, debido a una extracción imperfecta o al efecto amortiguador mas eliminado.

3.1.2. Método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de uranio.- Este método se basa (35) (37) en la formación de un complejo de uranio de color amarillo en medio alcalino oxidante, cuya absorción o transmitancia puede ser después medida en un espectrofotómetro. Por este método se han analizado todas las disoluciones cuya concentración era superior a 0,1 g.  $U_3O_8/l$ .

3.1.2.1. Precauciones e interferencias.- El complejo coloreado se forma con el uranio en un estado de oxidación  $VI^+$  por lo que es preciso asegurarse de que se encuentra en esta forma, para lo que se recomienda hervir con ácido nítrico en una fase inicial.

El complejo se desarrolla en medio carbónico (en el que el uranio es salubre) añadiendo peróxido de hidrógeno. En estas condiciones la coloración amarilla es estable durante cinco horas. La presencia de hierro férrico en la disolución produciría interferencias porque desarrolla también una coloración amarilla, pero se elimina por precipitación en el medio alcalino en que se trabaja.

3.1.2.2. Procedimiento.- Se utiliza el procedimiento de medir las absorciones en un espectrofotómetro Beckmann Mod. B con una longitud de onda de 400  $\mu$ , ajustando el cero de la escala a la absorción de una cubeta de agua destilada. Se dispone de cubetas de 1 y 5 cm. de paso de luz, con lo que los límites de medida del aparato son 2-40 mg. de  $U_3O_8$ . Fuera de estos valores las lecturas se salen de la zona de utilizable de la escala del aparato. En este intervalo se construye una curva de calibrado (38) a partir de las disoluciones patrón de uranio, sometidas al procedimiento general seguido en el método cuya marcha se expone a continuación. Paralelamente se debe realizar un ensayo en blanco con los reactivos tanto para el problema como para las curvas de calibrado, y de los valores obtenidos se deduce la absorción correspondiente a dicho ensayo.

Según la concentración aproximada de la muestra se pipetea la cantidad conveniente para que quede incluida en los límites citados al ser aforada a 50 ml. Se agregan 2 ml. de ácido nítrico concentrado y se lleva a sequedad. El residuo se humedece con agua oxigenada al 30% y 2,5 ml. de NaOH al 10% dejando enfriar. Se filtra el residuo de óxido férrico (si lo hay) se lava y el filtrado y aguas de lavado se pasan a un matraz aforado de 50 ml. Se añaden 0,5 ml. de agua oxigenada al 30% se afora con agua destilada y se mide la absorción en el espectrofotómetro. La lectura se interpola en las curvas de calibrado, con lo que se obtiene la concentración de uranio de la muestra.

### 3.2. Análisis de fosfatos.-

Para analizar los fosfatos se ha seguido el método espectrofotométrico, que se basa en la obtención de un compuesto coloreado de fósforo y posterior medida de su absorción en el espectrofotómetro (39) (40). Para ello se obtiene primeramente el fosfomolibdato amónico con molibdato amónico en medio ácido, y se reduce el fosfomolibdato con sulfato de hidrazida, con lo que se logra una disolución coloidal de un intenso color azul (azul de molibdeno) de coloración estable durante veinticuatro horas.



3.2.1. Procedimiento.- La absorción se mide en un espectrofotómetro Beckman Mod. B, con una longitud de onda de 650 mμ, empleando cubetas de 1 cm. de paso de luz. Se obtienen previamente curvas de calibrado a partir de disoluciones cuyo contenido en fósforo es conocido las cuales han sido sometidas a la marcha general del método. Paralelamente se debe realizar un ensayo en blanco con los reactivos, tanto para las curvas de calibrado como para la disolución problema, y de los valores que se obtengan en cada caso para la absorción debe restarse el correspondiente al blanco. La marcha a seguir es la siguiente:

Se pipetea 10 ml. de la disolución problema a un matraz de 100 ml. Se añaden 10 ml. de agua destilada y 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Después se agregan 5 ml. de disolución de molibdato amónico preparado disolviendo sin calentar 5 g. de la sal  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en 500 ml. de agua destilada. Se diluye con otros 10 ml. de agua, se agita bien la mezcla y se añaden 2 ml. de sulfato de hidrazida al 0,15 %. Se calienta durante 20 minutos al baño María, se deja enfriar, se pasa a un matraz aforado de 50 ml. y se enrasa con agua destilada. Después se mide la absorción en el espectrofotómetro e interpolando la lectura en las curvas de calibrado se obtiene la concentración en fósforos de la disolución problema.

### 3.3. Análisis de hierro.-

El hierro se ha determinado por el método de Zimmermann-Reinhardt (38) (41) cuando la concentración en hierro de la disolución era superior a 1 g./l. Para concentraciones menores se ha empleado el método espectrofotométrico, basado en desarrollar la coloración del sulfocianuro de hierro.

Son varias las interferencias de este método que en cada caso deben tenerse en cuenta para emplear el correspondiente proceso de eliminación. Varios elementos que interfieren (sulfatos por ejemplo), se eliminan fácilmente por precipitación del hierro con amoníaco. La precipitación con  $\text{H}_2\text{S}$  en medio alcalino solo es necesaria cuando existen otros elementos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y otros) que se presentan en cantidades pequeñas con poca frecuencia, por lo que no interfieren.

En el método Zimmermann-Reinhardt interfiere el uranio, ya que también puede reducirse y la valoración permanganométrica final daría resultados erróneos. Se elimina esta interferencia precipitando el hierro con amoníaco en medio de carbonato amónico, en el que se forma un complejo carbónico de uranio.

3.3.1. Procedimiento para el método colorimétrico.- La absorción se mide en un espectrofotómetro Beckman Mod. B con una longitud de onda de 475 mμ, en cubetas de 1 cm. de paso de luz.

Previamente se obtienen las curvas de calibrado con soluciones cuyo contenido en hierro es conocido, las cuales se someten a la marcha general del método. Paralelamente se debe realizar un ensayo en blanco con los reactivos, tanto para las curvas de calibrado como para la disolución problema.

La marcha a seguir es la siguiente: si existen interferencias corrientes se toma un volumen de muestra cuyo contenido es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sea inferior a 50 mg. Se calienta con unas gotas de agua oxigenada y se precipita en caliente con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . El precipitado se lava con solución de carbonato amónico al 1% a la que se añaden unas gotas de amoníaco. Se disuelve el precipitado en la mínima cantidad de ácido nítrico diluido y caliente, se lleva a sequedad y se afora a 100 ml. Se toma una parte alícuota que contenga 100-1500 gammas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y se lleva a un matraz de 100 ml. Se añade 1 ml. de ácido nítrico concentrado y se diluye con agua destilada a 60-80 ml. se agregan 10 ml. de solución de tiocianato al 10% y se enrasa. Antes de transcurridos 20 minutos desde la adición del sulfocianuro potásico se han de leer las absorciones en cubeta de 1 cm. calculando con la ayuda de la curva de calibrado el contenido en hierro del problema.

Si en el precipitado obtenido con amoníaco existen iones fosfato u otros que interfieren, se disuelve el precipitado de hidróxidos en una mezcla caliente de  $\text{HCl}$  diluido y ácido tartárico diluido (1%), se pasa corriente de  $\text{H}_2\text{S}$  a través de la solución caliente, se alcaliniza con amoníaco y nuevamente se pasa  $\text{H}_2\text{S}$ . Se diluye con agua y de nuevo se pasa  $\text{H}_2\text{S}$  (el sulfhídrico se puede sustituir ventajosamente por sulfuro amónico). Se filtra rápidamente y el precipitado se disuelve en la mínima cantidad de ácido nítrico diluido y caliente; seguidamente se hierve para eliminar el exceso de  $\text{H}_2\text{S}$ . Se afora a 100 ml. y se toma una parte alícuota, con la que se procede como se ha indicado anteriormente.

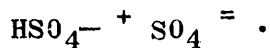
3.3.2. Procedimiento para el método de Zimmermann-Reinhardt.-  
Se toman 50 ml. de la solución problema se añaden 5 ml. de ácido nítrico concentrado y se lleva a sequedad. El residuo se recoge con agua se calienta y se agrega amoníaco y 10 ml. de carbonato amónico (10 %). Se filtra y lava con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  al 1%; el precipitado se redisuelve con 20 ml. de  $\text{HCl}$  6N, se calienta el líquido hasta casi ebullición y se agrega gota a gota la disolución de  $\text{SnCl}_2$ , preparada disolviendo 150 g. de  $\text{SnCl}_2$  en 1 l. de  $\text{HCl}$  1:2. Cuando la disolución problema se ha decolorado se interrumpe la adición de  $\text{SnCl}_2$  y se enfria hasta la temperatura ambiente. A continuación se agregan de una vez 10 ml. de disolución de cloruro mercúrico al 5%. Debe aparecer un ligero precipitado blanco nacarado; si es gris se debe rechazar la disolución porque ha formado mercurio elemental. Después de 5 minutos se agregan 25 ml. de disolución de Zimmermann-Reinhardt (70 g. de  $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2125 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 125 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en un litro de solución), 300 ml. de agua destilada y se valora lentamente con disolución de permanganato 0,1N.

#### 3.4. Análisis de Sulfatos.-

Los sulfatos se han determinado por precipitación con  $\text{BaCl}_2$  en medio clorhídrico a la temperatura de ebullición, y calcinación del precipitado de  $\text{BaSO}_4$  formado (38).

El hierro férrico no debe estar presente en la solución pues co precipita intensamente, debiendo ser eliminado por precipitación con amoníaco en aquellas muestras que lo contengan en cantidades apreciables.

to de análisis a un vaso de precipitados de 100 ml. Se añade amoníaco concentrado en caliente hasta que haya exceso de reactivo. Se filtra el precipitado de hierro y uranio obtenido, se lava con amoníaco al 1%. El filtrado y las aguas de lavado se recogen en un vaso de precipitados de 250 ml. y se calienta en la placa hasta eliminación del exceso de amoníaco. Se añaden unas gotas de anaranjado de metilo y se lleva a neutralidad. Se añade 1 ml. de HCl concentrado y se diluye con 25 ml. de agua. Se agregan 10 ml. de una solución de  $\text{BaCl}_2$  al 10%, se deja sedimentar el precipitado en la placa durante dos horas cuidando de no llegar a ebullición. Se filtra el precipitado sobre papel Al - bert 240, comprobando que no hay precipitación en el filtrado mediante la adición de unas gotas de  $\text{BaCl}_2$ . Se lava el precipitado con agua caliente hasta que las aguas de lavado no acusen la presencia de cloruros al añadir disolución de nitrato de plata. Se traslada el papel de filtro con el precipitado a un crisol de porcelana tarado y se calienta en la estufa hasta carbonización del papel sin llamas. Luego se calcina a  $900^\circ\text{C}$ , se enfria en un desecador y se pesa como  $\text{BaSO}_4$ .

4. EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION PARA EL SISTEMA RESINA ZERILIT FF4.1. Introducción.

Los primeros estudios realizados han estado encaminados a determinar que factores influyen mas acusadamente la fijación de un ión determinado sobre la resina Zerolit FF empleada en todos los ensayos posteriores.

Ya se han indicado las distintas teorías existentes para tratar de aplicar el equilibrio envuelto en un proceso de cambio iónico; aquellas que se basan en la aplicación de la ley de acción de masas bajo cualquiera de sus formas de expresión, han sido aplicadas con bastantes buenos resultados, sobre todo en sistemas sencillos. Su empleo viene limitado en aquellos casos en que la fase acuosa es una solución compleja.

Hasta que punto viene influenciado el proceso de cambio por las actividades de los iones presentes en ambas fases es la primera cuestión a determinar. El conocimiento de las actividades de las distintas especies iónicas presentes en el proceso de cambio resulta bastante difícil, dificultad inherente a todas las reacciones iónicas, incluyendo los sistemas homogéneos. Su posibilidad de aplicación, como ya se ha indicado, depende del sistema bajo estudio y del número de datos disponibles sobre el mismo.

Los distintos sistemas a estudiar en el presente trabajo no son ideales en ninguna de sus dos fases, por lo que el valor de la constante de equilibrio de la reacción de cambio tendrá que venir corregido para actividades de los iones presentes en ambas fases. Si predomina la actividad de la fase resina para un ión determinado y una resina cambiadora dada, el calculo de la constante de equilibrio será factible aplicando al calculo de la actividad de la fase resina alguna de las aproximaciones conocidas, regla de Harned o ecuación de Duhem-Margules. Pero si es la actividad de los iones presentes en la fase solución la que mas acusadamente influencia el proceso de cambio, entonces en el caso de sistemas complejos como son todos aquellos en que intervienen soluciones procedentes de la lixiviación ácida de minerales de uranio, la aplicación de la ley de acción de masas para representar el equilibrio del sistema no será factible, dado que la determinación de la actividad de los iones presentes en solución es muy difícil, aparte de que al estar el uranio en forma de complejo, cuya verdadera naturaleza se desconoce, nos es imposible saber cuales sean los iones presentes en solución.

Para ello y para sistemas en que interviene la resina Zerolit

tuadamente influencia la posición del equilibrio. Las experiencias en caminadas a determinar los factores que afectan al equilibrio en un proceso de cambio iónico se han realizado con dos sistemas distintos escogidos a causa de su simplicidad y por conocerse bastante bien todo lo que se refiere a los iones presentes en la solución. Estos sistemas son:

- a) Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$
- b) Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4 + SO_4Na_2$

#### 4.2. Experiencias previas.-

En todas las experiencias, la concentración de un ión determinado en la fase resina ha de expresarse en terminos de una base invariante. Una base de referencia adecuada es el peso de cambiador en una forma iónica determinada, secado al horno. Aunque al ponerse en contacto con la solución cambie el peso actual del cambiador o su volumen la base de referencia permanece invariable.

4.2.1. Determinación de la Humedad.- Se realizaron cuatro determinaciones simultaneas por dos técnicas distintas, secado en horno y secado al vacío y posteriormente en desecador (47) (43). Los resultados obtenidos dan un contenido en humedad del 45,34% con un error aparente máximo de 0,86%.

4.2.2. Determinación de la capacidad para  $SO_4$  de la resina Zerolit FF.-

4.2.2.1. Preparación de la resina.- Se preparan de una vez 500 ml. de Zerolit FF para trabajar con la misma resina durante toda la experiencia. Primeramente se efectúa un lavado con agua desmineralizada para separar la materia extrana; posteriormente se lava la resina ascendentemente en columna de vidrio para separar los finos y partículas rotas.

La resina, inicialmente en forma cloruro, se puso en forma sulfato pasando por la columna 10 l. de una solución 1N de  $Na_2SO_4$  para asegurar la completa saturación de la misma, con un tiempo de contacto de 10 minutos. La resina se lava para arrastrar el exceso de solución que queda impregnado en la misma; el líquido efluente due sometido a un ensayo para sulfatos.

4.2.2.2. Determinación de la capacidad.- Cuatro muestras de resina preparada como se ha indicado, se colocan en las columnas de nivel constante descritas en 2.2.1. Las muestras fueron de 5 ml. y una vez en la columna fueron secadas aplicando vacío por el tubo de nivel constante; puesto que se ha visto la existencia de una posible elución del  $SO_4^{=}$  de la resina por el agua de lavado, las muestras fueron resaturadas pasando a través solución 1N de  $Na_2SO_4$ .

La capacidad total de la resina Zerolit FF es de 0,36 eq./l para base debil y 1,38 eq/l. base fuerte, lo que representa una capacidad total de 8,70 meq.; para mayor seguridad se pasa un 200% en exceso

sobre esta cantidad para asegurar la completa saturación.

Puesto que según los ensayos anteriores el agua de lavado tiene cierto efecto eluyente, el exceso de solución retenida por la resina se elimina por aplicación de vacío a la columna; por este método el error que se puede cometer es despreciable, ya que aunque quedase algo de solución retenida, su efecto no se notará si tenemos en cuenta la gran cantidad de eluyente a emplear.

Como eluyente se emplea  $\text{NaNO}_3$  1N, pasándolo por las columnas a un tiempo de contacto superior a 20 minutos, pasando un gran exceso sobre la cantidad teórica para asegurar una completa elución del sulfato contenido en la resina. Terminada la elución la resina se vuelve a su forma original volviéndola a saturar con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1N, se lava hasta que el efluente está libre de sulfatos y se coloca en matraces tarados previamente con objeto de determinar el peso de resina seca, con la que podremos referir la capacidad a una base invariable como se ha indicado anteriormente. Los resultados se dan en la tabla II.

TABLA II

| Columna | Capacidad<br>meq. | meq./ml. | meq/g. $\text{RSO}_4$ |
|---------|-------------------|----------|-----------------------|
| 1       | 6,403             | 1,280    | 3,55                  |
| 2       | 6,383             | 1,276    | 3,54                  |
| 3       | 6,250             | 1,250    | 3,47                  |
| 4       | 6,350             | 1,270    | 3,53                  |

La capacidad media es de  $3,52 \pm 0,036$  meq./g  $\text{RSO}_4$ , con un error máximo de 1,02 %.

Simultáneamente se determinó la densidad ya que se conoce el volumen y el peso de resina en cada columna. El valor obtenido es de  $0,3601 \pm 0,0018$  g. resina seca forma  $\text{SO}_4^{=}$ /ml.

Los ensayos anteriores fueron repetidos para comprobar la influencia del lavado, sustituyendo el secado a vacío antes de la elución por un lavado de 10 volúmenes de lecho de agua desmineralizada. El efluente dió resultado negativo para sulfatos. Los resultados obtenidos fueron análogos, y se dan en la tabla III.

Referida la capacidad de la misma resina en forma nitrato, (secada en esta forma después de la elución), se obtuvieron los resultados dados en la Tabla III.

TABLA III

| Columna | Capacidad<br>meq. | meq./ml. | meq./g. $\text{RNO}_3$ |
|---------|-------------------|----------|------------------------|
| 1       | 6,449             | 1,289    | 3,459                  |
| 2       | 6,408             | 1,281    | 3,442                  |
| 3       | 6,449             | 1,289    | 3,443                  |
| 4       | 6,407             | 1,281    | 3,430                  |

La capacidad media es de  $3,443 \pm 0,012$  meq./g.  $\text{RNO}_3$ . La determinación simultánea de la densidad dió un valor de  $0,3734 \pm 0,001$  g.  $\text{RNO}_3$  seca/ml.

#### 4.3. Sistema Resina Zerolit FF - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

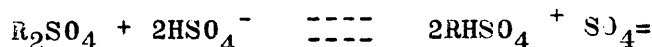
El sistema ha sido estudiado empleando como variable la concentración de ácido sulfurico. Se emplean las mismas columnas del ensayo anterior, realizándose dos experiencias en paralelo. La cantidad de solución pasada por cada columna fué en cada caso un 200% en exceso sobre la cantidad minima teórica.

En estos ensayos, una vez alcanzado el equilibrio y para arrastrar el exceso de disolución de carga que queda impregnando la resina se realiza un lavado de la misma con etanol absoluto para prevenir la hidrólisis del ión bisulfato absorbido por la resina. Las columnas fueron eluidas con  $\text{NaNO}_3$  1N en exceso, y el eluido fué analizado para sulfato total e ión hidrógeno. La concentración de ión bisulfato se determinó empleando la segunda constante de disociación del ácido sulfúrico.

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{=}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,0118$$

Los resultados obtenidos se indican en la tabla IV.

4.3.1. Discusión de los resultados. - La constante de equilibrio para este sistema viene dada por la ecuación:



donde R representa el soporte de los grupos activos de la resina. Expresando la concentración de la fase resina como fracción equivalente  $X = \text{meq. de ión/meq. totales}$ , la constante de equilibrio aparente para la anterior reacción de cambio será:

$$K_{ap} = \frac{(\text{SO}_4^{=}) (X_1)^2 \text{Cr}}{(\text{HSO}_4^-)^2 (X_2)}$$

Los terminos entre paréntesis representan concentraciones en moles/l. para la fase solución, y fracciones equivalentes para la fase resina. Los subíndices 1 y 2 indican bisulfato y sulfato respectivamente. El término Cr es la capacidad de la resina expresada en miliequivalentes; en sistemas binarios, Cr es una constante por lo que no es necesario considerarla, pero si la capacidad de la resina cambia para el ión considerado es necesario tenerla en cuenta, ya que en este caso la constante de equilibrio es función de la capacidad de la resina.

La constante de equilibrio así obtenida varía para cada composición de la fase solución dentro de un amplio margen, según se observa en los resultados expuestos en la Tabla IV, lo cual era de esperar puesto que ninguna de las dos fases se comporta como ideal.

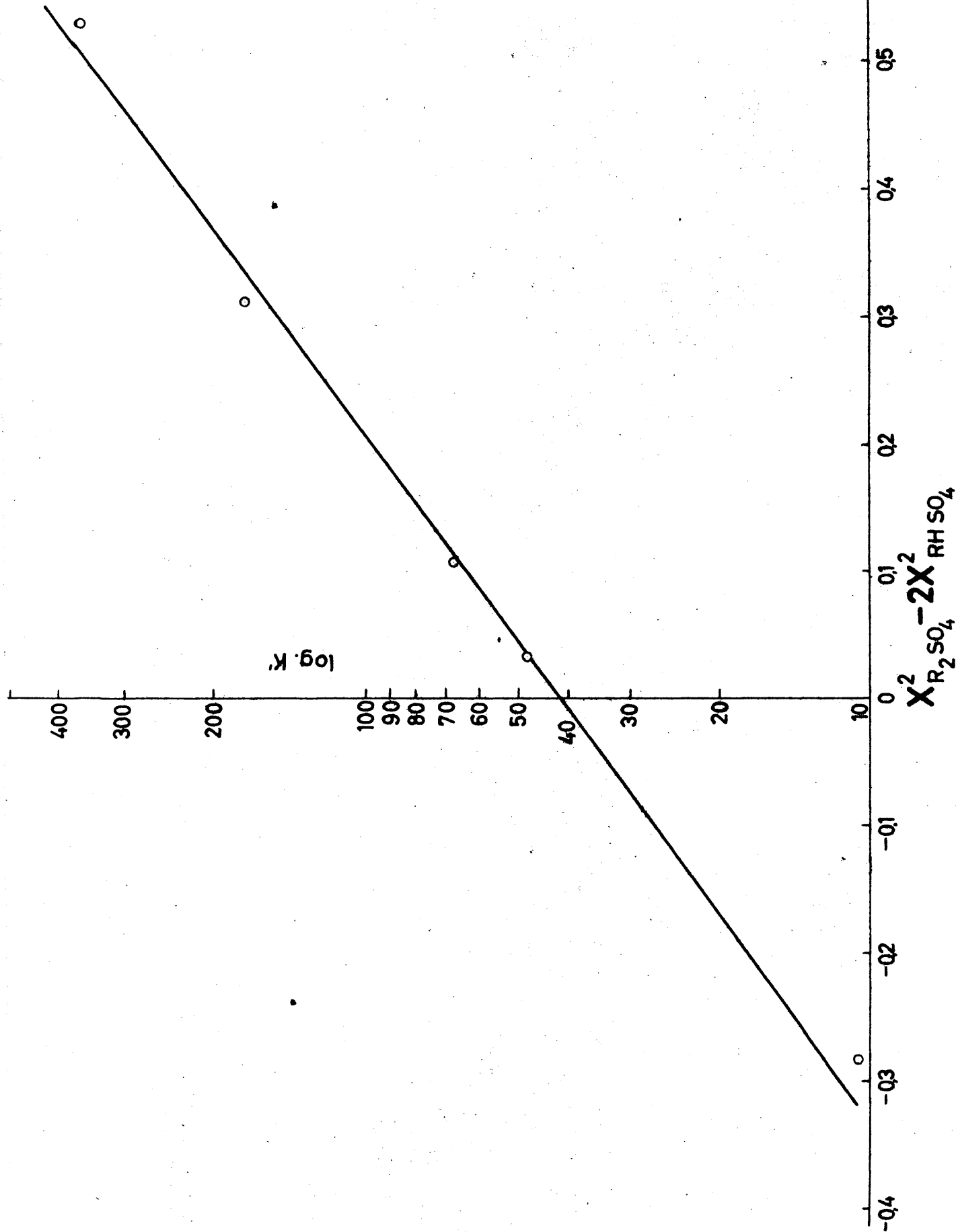


Fig. 3



resina Boyd, Schubert y Adamson (7) así como Satchard según Baysal, (48) surgieren un método empírico para la estimación de las actividades de la fase resina basado en la ecuación de Duhem-Margules:

$$\text{Log. } \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \beta x_2^2$$

$$\text{Log. } \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \beta x_1^2 = \beta (1-x_2)^2$$

donde  $\beta$  es una constante determinada para cada sistema particular.

Si en la ecuación que nos da la constante aparente de equilibrio para actividades de la fase resina aplicando la anterior aproximación, tenemos:

$$\text{Log. } K_r = \text{Log.} \frac{(SO_4^{=}) (x_1)^2 C_r}{(HSO_4^-)^2 (x_2)} - \beta (x_2^2 - 2x_1^2)$$

Log.  $K_r$  resulta así una función lineal de  $x_2^2 - 2x_1^2$ . En la figura 3 se indica la recta resultante de la aplicación de la anterior ecuación a nuestro caso; de acuerdo con ella, el valor de la constante de equilibrio corregida para actividades de la fase resina viene dado por la ordenada en el origen, y resulta ser igual a 40.

Segun esto, el valor de la constante depende de la fracción equivalente en la fase resina, es decir, a medida que varia la afinidad de la resina por un ión determinado el valor de  $K_r$  cambia. Si aceptamos para  $K$  el valor de 40, suponemos que la solución es ideal no influyendo la actividad de las especies iónicas presentes en la solución en la posición del punto de equilibrio, teniendo por tanto el coeficiente de actividad de las mismas el valor de 1.

La comprobación en este caso no resulta difícil; la expresión que nos da el valor de la constante aparente de equilibrio podemos corregirla para actividades de la fase solución. Teniendo en cuenta la segunda constante de disociación del ácido sulfúrico, la actividad del ión bisulfato puede ser escrita como:

$$a_{\text{HSO}_4} = \frac{(m\text{H}^+) (m\text{SO}_4^{=}) \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{=}}}{K_2}$$

Si sustituimos en la expresión que nos da el valor de la constante aparente de equilibrio tendremos:

$$K_s = \frac{(m\text{SO}_4^{=}) \gamma_{\text{SO}_4^{=}} (x_1)^2 C_r K_2^2}{[(m\text{H}^+) (\gamma_{\text{H}^+}) (m\text{SO}_4^{=}) (\gamma_{\text{SO}_4^{=}})]^2 x_2}$$

Podemos sustituir el producto  $(\gamma_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{SO}_4^{=}}$  por el coeficiente de actividad medio del ácido sulfúrico elevado al cubo (49) con lo que la anterior expresión nos queda en la forma:

$$K_s = \frac{(x_1)^2 C_r K_2^2}{(m\text{H}^+) (m\text{SO}_4^{=}) (\gamma_{\pm})^3 x_2}$$

Esta expresión nos da el valor de la constante de equilibrio del sistema corregida para actividades de la fase solución.

Los valores del coeficiente de actividad medio del ácido sulfúrico están tomados de las tablas dadas por Conway (50) (51); los resultados obtenidos empleando la anterior expresión se indican en la tabla IV.

Según puede verse a partir de concentraciones de ácido sulfúrico 0,1M, el valor de K permanece prácticamente constante, lo que parece indicar la no influencia de la actividad de la fase resina en la posición del equilibrio. Es precisamente a partir de esta concentración cuando la fracción equivalente de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la resina es superior a la de bisulfato. El valor obtenido para la constante de equilibrio es:

$$K_s = 1,53 \cdot 10^2$$

Según esto, la que se comporta ahora como ideal es la fase resina dependiendo la posición del equilibrio únicamente de las actividades de las especies iónicas presentes en la fase solución. En este caso no es preciso efectuar la corrección aplicando la aproximación de Duhem-Margules, ya que el resultado obtenido sería el mismo. El coeficiente B vale cero en este caso, lo que indica que no hay apartamiento de la Ley de Raoult, es decir, se comporta la fase resina como una solución ideal al menos a concentraciones de la fase solución menores que 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A estas bajas concentraciones la resina es más selectiva para el ión sulfato mientras que a concentraciones mayores de 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la resina tiene más afinidad para el ión bisulfato.

#### 4.4. Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ - Resina Zerolit FF.-

En este caso las variables fueron las concentraciones de ácido sulfúrico y sulfato sódico. En todas las experiencias la concentración de sulfúrico fue igual a la de sulfato sódico variando tan solo la concentración total de sulfato.

El procedimiento seguido fue el mismo del caso anterior; la única diferencia estriba en que no pudo lavarse la resina con etanol para arrastrar el exceso de disolución de carga retenido en la columna antes de proceder a la elución de la misma, ya que el sulfato sódico es insoluble en alcohol; por esta causa se secó la resina aplicando vacío al tubo de nivel constante, introduciendo seguidamente solución eluyente en sentido ascendente con objeto de devolver al lecho sus características evitando la formación de canales.

El cálculo de la distribución de sulfato y bisulfato en solución se hace de acuerdo con los valores de las constantes de disociación del ión bisulfato en soluciones de ácido sulfúrico-sulfato sódico dados por Baes (52). Basado en medidas del espectro Raman por Young, encuentra que la constante de disociación del ión bisulfato viene dada por la expresión:

$$\text{Log. } G = \text{Log. } 0,0102 + \frac{2,036 I^{1/2}}{1 + 0,4 I^{1/2}}$$

donde I es la fuerza iónica total.

TABLA IV

| Solución moles/l.              |                                 |                                   |                               | Resina eq./litro resina      |      |                               |                              |   |  |                   |                |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------|-------------------------------|------------------------------|---|--|-------------------|----------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> tot. | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | pH   | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | X <sub>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></sub> | X <sub>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> | K <sub>ap</sub> • | K <sub>s</sub> |
| 1,00                           | -                               | 0,9515                            | 0,9296                        | 0,0219                       | 0,30 | 1,56<br>1,53                  | 0,0275<br>0,0260             | 0,0236<br>0,0208                        | 0,4616<br>0,4447                         | 0,5384<br>0,5553  | 0,106 39,41    |
| 0,50                           | -                               | 0,5073                            | 0,4920                        | 0,0153                       | 0,42 | 1,58<br>1,58                  | 0,0249<br>0,0244             | 0,0223<br>0,0222                        | 0,4729<br>0,4760                         | 0,5271<br>0,5240  | 0,2325 54,08   |
| 0,25                           | -                               | 0,2386                            | 0,2255                        | 0,0131                       | 0,69 | 1,55<br>1,55                  | 0,02445<br>0,0249            | 0,020<br>0,0209                         | 0,4557<br>0,4558                         | 0,5443<br>0,5442  | 1,0591 110,14  |
| 0,10                           | -                               | 0,1004                            | 0,0908                        | 0,0096                       | 0,95 | 1,65<br>1,65                  | 0,0196<br>0,0193             | 0,0207<br>0,0204                        | 0,5124<br>0,5135                         | 0,4866<br>0,4865  | 3,399 156,1    |
| 0,075                          | -                               | 0,0693                            | 0,0594                        | 0,009                        | 1,15 | 1,80<br>1,80                  | 0,0187<br>0,0181             | 0,0278<br>0,0270                        | 0,5983<br>0,5985                         | 0,4017<br>0,4015  | 4,793 153,0    |
| 0,050                          | -                               | 0,04927                           | 0,0412                        | 0,0081                       | 1,22 | 1,85<br>1,85                  | 0,0149<br>0,0156             | 0,0250<br>0,0261                        | 0,6257<br>0,6258                         | 0,3743<br>0,3742  | 6,735 152,5    |
| 0,025                          | -                               | 0,02344                           | 0,0171                        | 0,0063                       | 1,50 | 2,00<br>2,00                  | 0,0119<br>0,0119             | 0,0282<br>0,0282                        | 0,7026<br>0,7026                         | 0,2974<br>0,2974  | 17,419 158,8   |
| 0,010                          | -                               | 0,01198                           | 0,0070                        | 0,0050                       | 1,78 | 2,20<br>2,20                  | 0,0087<br>0,0091             | 0,0326<br>0,0342                        | 0,7891<br>0,7890                         | 0,2109<br>0,2110  | 36,31 153,80   |

Los valores del coeficiente de actividad medio del ácido sulfúrico en soluciones puras han sido calculados por varios autores, e igualmente es posible calcularlos para soluciones de ácido sulfúrico y sulfato sódico. Recalculados estos valores por Baes, encuentra que los valores de  $(\pm) \text{H}_2\text{SO}_4$  vienen dados por la ecuación empírica:

$$\begin{aligned} \log. (\pm) \text{H}_2\text{SO}_4(x) &= \\ &= \log. (\pm) \text{H}_2\text{SO}_4(c) - 0,2305 - 0,3355 \left(-\frac{x}{c}\right) + 0,1050 \left(-\frac{x}{c}\right)^3 \\ &0,6233 \end{aligned}$$

en el intervalo  $c = 0,1-2\text{M}$ . Los subíndices  $(x)$  y  $(c)$  indican coeficientes de actividad en soluciones  $x$  molal en ácido sulfúrico -  $(c-x)$  molal en sulfato sódico) y  $c$  molal en ácido sulfúrico respectivamente.

Los valores de la constante de disociación del ión bisulfato en presencia de sulfato sódico se dan en la tabla V:

| TABLA V                            |                                    |   |       |       |      |
|------------------------------------|------------------------------------|---|-------|-------|------|
| $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | $\text{SO}_4^{=}$                  | $Q = (\text{H}^+) (\text{SO}_4^{=}) / (\text{HSO}_4^-)$ |       |       |      |
| $\text{C}_{\text{SO}_4}$           | $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | 0,1   | 0,2   | 0,5   | 1,0  |
| 0                                  |                                    | 0,061   | 0,096 | 0,178 | 0,30 |
| 0,25                               |                                    | 0,057   | 0,089 | 0,167 | 0,30 |
| 0,50                               |                                    | 0,056   | 0,085 | 0,172 | 0,37 |
| 0,75                               |                                    | 0,056   | 0,088 | 0,183 | 0,47 |
| 1,00                               |                                    | 0,059   | 0,091 | 0,196 | 0,54 |

Utilizando estos valores de  $Q$  para el cálculo de la distribución de iones sulfato y bisulfato en solución, se obtienen resultados dados en la tabla VII. Para concentraciones menores que  $0,1\text{M}$  en sulfato se han extrapolado valores de  $Q$  de la anterior tabla para el cálculo de iones en solución.

Los coeficientes de actividad medios del ácido sulfúrico en presencia de sulfato sódico han sido calculados de acuerdo con la ecuación dada anteriormente, los resultados obtenidos se dan en la tabla VI.

| TABLA VI                            |                                      |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Concentración total $\text{SO}_4$ . | $(\gamma \pm) \text{H}_2\text{SO}_4$ |
| MOLES/l.                            |                                      |
| 0,9466                              | 0,115                                |
| 0,4880                              | 0,1446                               |
| 0,1983                              | 0,2054                               |
| 0,0950                              | 0,267                                |
| 0,0675                              | 0,3165                               |
| 0,0565                              | 0,341                                |
| 0,0260                              | 0,434                                |
| 0,0104                              | 0,556                                |

Los valores de la constante aparente de equilibrio dados en la tabla VII han sido calculados a partir de la distribución de sulfato-bisulfato dada por el anterior método.

La corrección efectuada para actividades de la fase solución ha sido calculada de acuerdo con la expresión:

$$K_s = \frac{(X_1)^2 C_r Q^2}{(mH^+)^2 (mSO_4^{=}) (\gamma_{\pm})^3 X_2}$$

empleando para  $Q$  el valor correspondiente calculado a partir de los datos en la tabla V, y para el coeficiente medio de actividad del ácido sulfúrico los valores dados en la tabla VI.

Los resultados obtenidos para la constante de equilibrio aparente muestran, al igual que en el estudio del anterior sistema, que no es posible aplicar el tratamiento simple de la ley de acción de masas a estos sistemas. Efectuada la corrección para actividades de la fase solución, se observa que a concentraciones menores de 0,1M en sulfatos, el valor de la constante de equilibrio permanece prácticamente invariable; las desviaciones obtenidas pueden ser aplicadas teniendo en cuenta que para el cálculo hemos empleado un valor extrapolado de los datos de Baes lo cual constituye una fuente de error.

El valor medio de la constante de equilibrio así calculada para concentraciones de la solución menores que 0,1M en sulfatos es:

$$K_s = 1,42 \cdot 10^3$$

con un error aparente máximo de 9,8%.

#### 4.5. Conclusiones.-

a) En el estudio del equilibrio de cambio de ión, la ley de acción de masas no es posible aplicarla en su forma mas simple.

b) En el sistema resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$ , el valor de la constante de equilibrio es igual a  $1,53 \cdot 10^2$  si se corrige para actividades de la fase solución, al menos para concentraciones de la misma menores que 0,1M en ácido sulfúrico.

c) En estas condiciones la fase resina se comporta como ideal, con un apartamiento nulo de la ley de Raoult.

d) Para concentraciones menores que 0,1M en ácido sulfúrico la resina muestra una mayor afinidad por el ión sulfato.

e) En el sistema resina Zerolit FF -  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , y para concentraciones de la solución menores que 0,1M en sulfatos, la constante de equilibrio corregida para actividades de la fase solución tiene un valor medio de  $1,42 \cdot 10^3$ .

f) Para concentraciones equivalentes de ácido sulfúrico y sulfato sódico en solución y concentración molar total menor que 0,5M/l. la resina muestra mas afinidad por el ión sulfato.

g) En ambos sitios, la afinidad de la resina por el ión sulfato se muestra a pH mayor que 0,9, aumentando esta afinidad de una manera lineal con el pH en el sistema Zerolit FF -  $H_2SO_4$ .

#### 4.6. Equilibrio de cambio de ión basado en un proceso de adsorción.-

4.6.1. Generalidades.- Vista la dificultad existente en aplicar a un proceso de intercambio iónico la ley de acción de masas para representar el equilibrio, se trata ahora de encontrar una relación entre las muchas que han sido propuestas, que nos dé un conocimiento exacto del equilibrio del sistema, considerando el cambio iónico como un proceso de adsorción.

Entre las muchas ecuaciones propuestas, una de las que han encontrado mayor aplicación, y de la que se derivan otras varias relaciones todas ellas de tipo empírico, es la correspondiente a la isoterma de Freundlich:

$$Y = k X^n$$

en la que:

Y = concentración de la solución en el equilibrio.

X = cantidad adsorbida.

k y n = constantes.

La aplicación de esta ecuación fué propuesta por primera vez por Wiegner en 1912 y reformada posteriormente por el mismo autor para tener en cuenta la capacidad finita del cambiador. La objeción hecha a la aplicación de la anterior ecuación es que, en esta forma de expresión, si Y aumenta indefinidamente X también ha de hacerlo, lo cual es imposible ya que en el límite X no podría sobrepasar la capacidad de cambio de la resina. Si la resina se satura con un ión determinado, la ecuación de la isoterma se convertiría en:

$$X = \text{constante.}$$

Por tanto esta ecuación tiene un límite de validez; sin embargo si se puede llegar al conocimiento de este límite no hay nada que se oponga a la aplicación de la ecuación en su forma original para representar el equilibrio de cambio de ión.

Si para un proceso de cambio dado los datos obtenidos se pueden correlacionar por medio de la isoterma de Freundlich, hasta un cierto valor de X se cumplirá que:

$$Y = k X^n$$

Alcanzada la saturación de la resina por un ión determinado, esta ecuación toma la forma:

$$Y = k C_r^n \quad (1)$$

donde  $C_r$  es la capacidad de la resina para el especie iónica que estamos considerando; el punto común a ambas isotermas se encontrará para  $X = C_r$ . Estos en el caso más simple de que en solución exista una sola especie

iónica.

consideremos ahora el caso de que se encuentran en solución dos iones que compitan con distinta afinidad por la resina; en el equilibrio la concentración de cada uno de los iones en la resina será una fracción de la capacidad total de la resina, es decir:

$$X_a = \frac{C_r}{a} \quad (2) \qquad X_b = \frac{C_r}{b} \quad (3)$$

con  $a \neq b$  y ambos mayores que la unidad. La relación de las concentraciones de ambos iones en la resina será:

$$\frac{X_a}{X_b} = m \quad (4)$$

con  $m$  mayor o menor que la unidad dependiendo de cual de los dos iones tiene mas afinidad por la resina. Evidentemente en el limite se cumplirá que:

$$K_a + X_b = C_r \quad (5)$$

Resolviendo (4) y (5) nos queda:

$$X_a = \frac{m C_r}{1 + m} \quad (6)$$

Sustituyendo este valor en la isoterma de Freundlich se tiene:

$$Y = k \left( \frac{m C_r}{1 + m} \right)^n \quad (7)$$

Al alcanzar este punto dejará de ser válida la isoterma. La determinación del coeficiente  $m$  no encierra dificultad, pudiendo realizarse poniendo en contacto un equivalente de resina con un equivalente de cada uno de los iones considerados y determinando así para cada uno de ellos el % de fijación o coeficiente de cambio.

Para el caso de que en solución se encuentren tres iones, por el mismo razonamiento se llega a la expresión:

$$Y = k \left( \frac{C_r \cdot r \cdot s}{rs + r + s} \right)^n$$

siendo  $r$  y  $s$  la relación de concentraciones en la fase resina entre el ión que nos interesa fijar y los otros iones presentes en la disolución o sea:

$$r = \frac{X_a}{X_b} \qquad s = \frac{X_a}{X_c} \qquad X_a + X_b + X_c = C_r$$

pudiendo determinarse  $r$  y  $s$  igual que en el caso anterior.

TABLA VII

| Solución moles/l.              |                                 |                                  |                               |                              | Resina eq./litro eluido |                               |                              |                  |                   |                 |                             |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>=tot.</sup> | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | pH                      | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | X <sub>SO4</sub> | X <sub>HSO4</sub> | K <sub>ap</sub> | K <sub>s</sub>              |
| 0,50                           | 0,50                            | 0,9466                           | 0,355                         | 0,591                        | 0,65                    | 1,60                          | 0,0250                       | 0,0238           | 0,4862            | 0,5138          | 17,56 114,10 <sup>3</sup>   |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,55                          | 0,0258                       | 0,0216           | 0,4575            | 0,5425          |                             |
| 0,25                           | 0,25                            | 0,4880                           | 0,206                         | 0,2820                       | 0,90                    | 1,65                          | 0,0225                       | 0,0239           | 0,5156            | 0,4844          | 19,25 6,34,10 <sup>3</sup>  |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,65                          | 0,0222                       | 0,0234           | 0,5136            | 0,4864          |                             |
| 0,10                           | 0,10                            | 0,1983                           | 0,085                         | 0,1133                       | 1,20                    | 1,70                          | 0,0200                       | 0,0237           | 0,5418            | 0,4582          | 35,13 4,14,10 <sup>3</sup>  |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,75                          | 0,0188                       | 0,0250           | 0,5705            | 0,4295          |                             |
| 0,05                           | 0,05                            | 0,0950                           | 0,036                         | 0,0584                       | 1,45                    | 1,81                          | 0,0156                       | 0,0239           | 0,6039            | 0,3961          | 71,72 3,68,10 <sup>3</sup>  |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,81                          | 0,0153                       | 0,0234           | 0,6037            | 0,3963          |                             |
| 0,035                          | 0,035                           | 0,0675                           | 0,0297                        | 0,0378                       | 1,50                    | 1,91                          | 0,0144                       | 0,0276           | 0,6568            | 0,3432          | 49,47 1,54,10 <sup>3</sup>  |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,90                          | 0,0140                       | 0,0263           | 0,6521            | 0,3479          |                             |
| 0,025                          | 0,025                           | 0,0566                           | 0,0244                        | 0,0321                       | 1,55                    | 1,96                          | 0,0104                       | 0,0224           | 0,6829            | 0,3171          | 51,20 1,28,10 <sup>3</sup>  |
|                                |                                 |                                  |                               |                              |                         | 1,95                          | 0,0129                       | 0,0272           | 0,6779            | 0,3221          |                             |
| 0,012                          | 0,012                           | 0,0260                           | 0,0090                        | 0,0170                       | 1,80                    | 2,09                          | 0,0105                       | 0,0305           | 0,7438            | 0,2562          | 116,99 1,45,10 <sup>3</sup> |



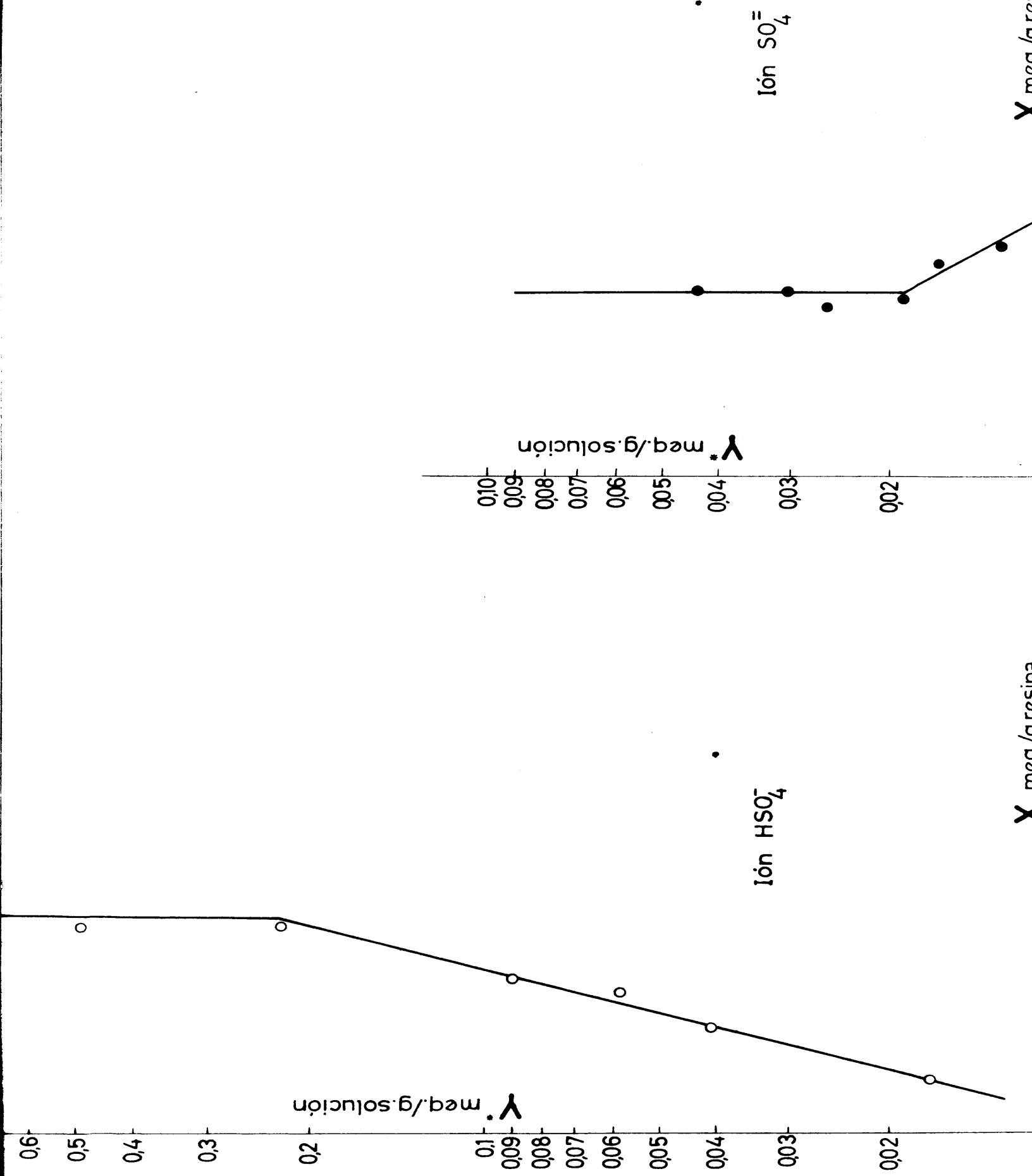


Fig. 4

4.6.2. Aplicación de la isoterma de Freundlich al sistema resina Zerolit FF - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.- Hemos visto que nada se opone a la aplicación de la isoterma de Freundlich para explicar el equilibrio de cambio de ión dentro de ciertos límites de validez, impuestos por la capacidad de saturación de la resina.

Se trata ahora de la posibilidad de aplicarla a sistemas en los que interviene la resina Zerolit FF así como hallar el límite de validez de la isoterma de acuerdo con la ecuación (7).

El primer sistema estudiado es el formado por la resina Zerolit FF y soluciones de ácido sulfúrico en un amplio margen de concentraciones. Los resultados indicados en la tabla VIII han sido deducidos de los obtenidos en el estudio de la constante de equilibrio para este mismo sistema. En la expresión  $Y = kX^n$  tomamos  $Y = \text{meq./g. solución}$   $X = \text{meq./g. resina}$ , con lo que  $k$  y  $n$  serán constantes sin dimensiones. El peso específico de las distintas disoluciones ensayadas permanece constante y prácticamente igual a la unidad.

TABLA VIII

| meq. SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> /gramo. |        | meq. HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /gramo. |        |
|---|--------|--|--------|
| Solución                                  | Resina | Solución                                   | Resina |
| 0,0438                                    | 2,40   | 0,9296                                     | 2,87   |
| 0,0306                                    | 2,38   | 0,4920                                     | 2,65   |
| 0,0261                                    | 2,22   | 0,2255                                     | 2,65   |
| 0,0192                                    | 2,32   | 0,0908                                     | 2,08   |
| 0,0198                                    | 3,04   | 0,0594                                     | 1,97   |
| 0,0161                                    | 2,74   | 0,0412                                     | 1,64   |
| 0,0127                                    | 2,94   | 0,0171                                     | 1,28   |
| 0,0099                                    | 3,70   | 0,0070                                     | 0,96   |

Efectuando la representación de la ecuación de Freundlich aparecen en cada caso dos isotermas. Figura 4.

4.6.2.1. Ión Sulfato.- La ecuación de la isoterma dentro del límite de validez es:

$$Y = 0,05976 X^{-1,37}$$

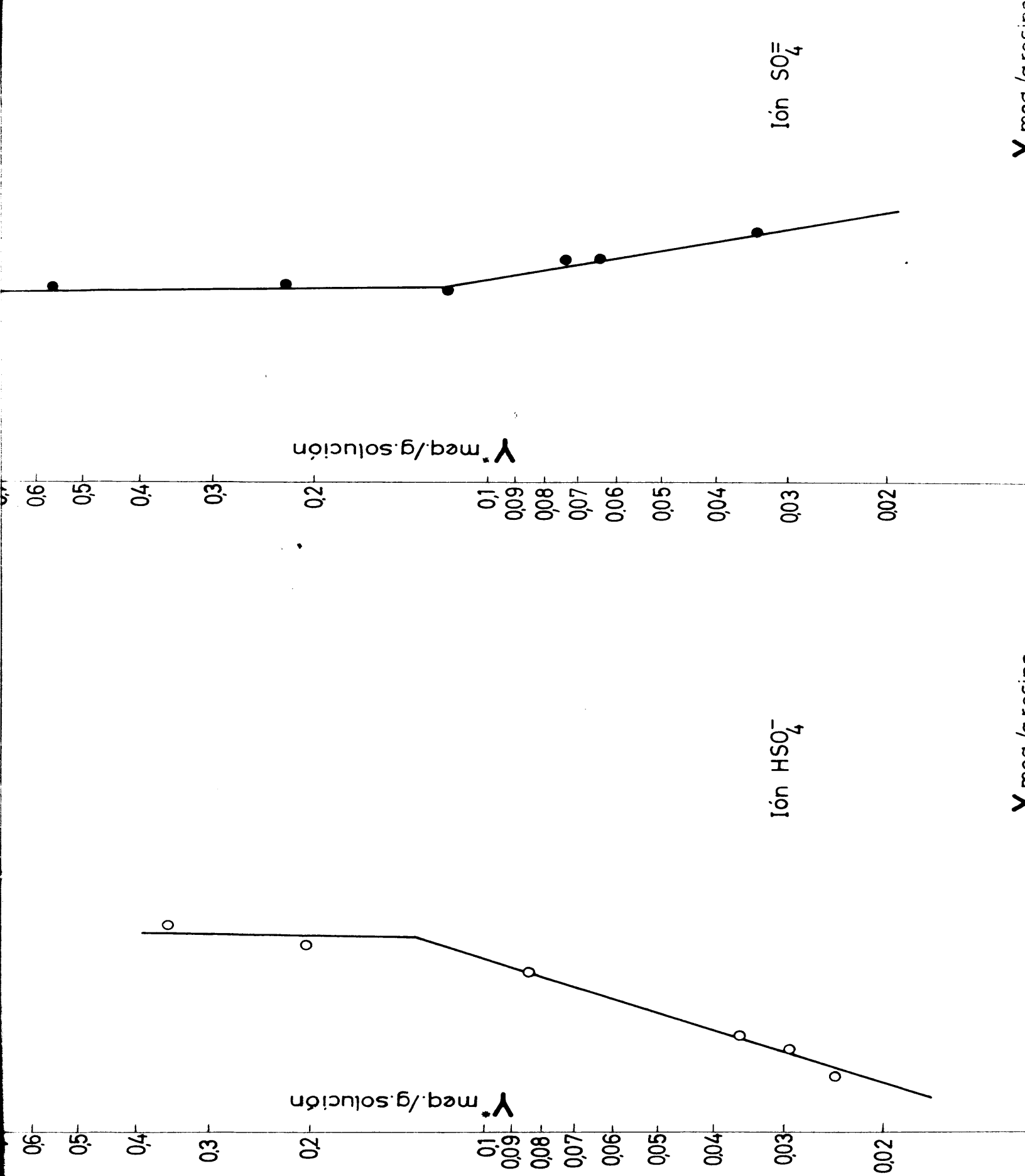
y como era de esperar, a partir de un cierto valor de  $Y$  se transforma la anterior ecuación en  $X = \text{constante}$ .

4.6.2.2. Ión Disulfato.- La ecuación de la isoterma en este caso es:

$$Y = 0,0087 X^{3,15}$$

También aquí aparecen las dos isotermas. El punto de intersección de las mismas se encuentra para un valor de  $Y = 0,209 \text{ eq./l.}$  Por encima de este valor  $X$  permanece constante.

El valor correspondiente de  $Y$  para el caso del ión sulfato es  $0,0194 \text{ eq./l.}$  Por encima de estos valores límites la relación  $\text{SO}_4^{=}/\text{HSO}_4^{-}$



en la resina permanece prácticamente constante y con un valor menor que la unidad, indicando una mayor afinidad de la resina para el ión bisulfato.

#### 4.6.3. Sistema Resina Zerolit FF - $H_2SO_4$ + $Na_2SO_4$ .-

Al igual que en el caso anterior los datos empleados para el cálculo de la isoterma han sido deducidos a partir de los datos de la tabla VII. Los resultados se indican en la tabla IX.

Efectuada la representación gráfica en coordenadas logarítmicas de los datos de equilibrio aparecen nuevamente dos isotermas para cada ión como se ve en la figura 5. Sus ecuaciones respectivas son:

##### 4.6.3.1. Ión Sulfato.-

$$Y = 6,87 X^{-4,37}$$

El límite de validez de la anterior ecuación se encuentra para un valor de  $Y = 0,110$  eq/l.

4.6.3.2. Ión bisulfato.- La ecuación de la isoterma es en este caso:

$$Y = 0,01 X^{3,33}$$

ecuación válida hasta un valor de  $Y = 0,135$  eq/l.

TABLA IX

| Ión $HSO_4^-$ meq./g. |        | Ión $SO_4^{2-}$ meq./g. |        |
|-----------------------|--------|-------------------------|--------|
| Solución              | Resina | Solución                | Resina |
| 0,355                 | 2,71   | 1,183                   | 2,46   |
| 0,206                 | 2,40   | 0,564                   | 2,54   |
| 0,085                 | 2,15   | 0,226                   | 2,60   |
| 0,0366                | 1,58   | 0,113                   | 2,53   |
| 0,0297                | 1,50   | 0,0756                  | 2,89   |
| 0,0244                | 1,29   | 0,0643                  | 1,90   |
| 0,0090                | 1,16   | 0,0341                  | 3,36   |

#### 4.7. Conclusiones.-

El empleo de la isoterma de Freundlich para relacionar las concentraciones de equilibrio en las fases solución y resina en un proceso de intercambio iónico está justificado admitiendo un límite de validez para la misma. Este límite puede ser conocido para un sistema dado a partir del coeficiente de cambio de ión determinado.

Para un sistema dado, por encima de este límite de validez la relación de concentraciones de iones en la fase resina, permanece prácticamente constante, no pudiendo sobrepasarse el valor dado por la capacidad de cambio de la resina para este ión, a partir del cual permanece constante aunque varíe la composición de la solución. Dada su simplicidad está indicado su empleo para el cálculo de instalaciones de Ingeniería Química, ya que aunque la aplicación de métodos basados en el conocimiento de la constante de equilibrio termodinámica conduciría a resultados mas exactos, la dificultad existente en el conocimiento de

la misma para la mayor parte de los sistemas, sobre todo para aquellos a los que se aplica el cambio de ión desde el punto de vista industrial no hacen posible su empleo.

No se trata aquí de decidir cual es la relación de equilibrio aplicable en general al proceso de Cambio de Ión, relación que segun Glueckauf no existe, sino de encontrar una que sea aplicable a dicho proceso considerado como Operación Unitaria y para un caso particular cual es el de la recuperación de Uranio de disoluciones ácidas de ataque. Como tal ha de ser de fácil determinación y aplicación; desde este punto de vista es mejor una relación basada en la consideración del cambio de ión como un proceso de adsorción, que aquellas otras pasadas en la Ley de acción de masas segun hemos podido comprobar. Es muy difícil en un proceso industrial conservar invariables las características del sistema, siendo la fase elución la que mas frecuentemente presenta alteraciones, lo que nos obligaria en cada caso a un prólijo estudio para determinar el nuevo valor de la constante de equilibrio, dado que esta viene afectada por la actividad iónica de la fase solución, lo que no nos permitiria dar flexibilidad a un sistema. Sin embargo, una relación pasada en la adsorción nos permite trabajar dentro de un amplio margen de concentraciones, ya que la composición de la fase residual dependerá tan solo de la concentración en la disolución de unos pocos iones, los llamados iones portadores valor que suele mantenerse dentro de unos limites impuestos por el metodo empleado para obtener la disolución del ión recuperable. La influencia de estos iones extraños en el equilibrio es lo que se trata de comprobar en los proximos capítulos, aplicando la isoterma de Freundlich al estudio de la recuperación de Uranio de soluciones procedentes de la lixiviación ácida de minerales españoles.

5. EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS POR RESINA ZEROLIT FF - DISOLUCIONES ACIDAS SULFURICAS DE  $UO_2^{2+}$ .

5.1. Naturaleza de la adsorción de Uranio de soluciones ácidas de sulfato de uranilo por resinas cambiadoras aniónicas.-

La mayor parte de los estudios realizados con soluciones de sulfato de uranilo llegan a la conclusión de que el uranio se encuentra presente en las mismas en forma catiónica, bien como  $UO_2^{2+}$  o su forma hidrolizada  $U_2O_5^{2+}$ , dependiendo el catión presente del pH de la solución. Sin embargo se ha comprobado que en este tipo de soluciones el Uranio es fuertemente adsorbido por resinas cambiadoras aniónicas fuertemente básicas.

Ahrland (53) ha realizado las medidas de las constantes de formación de  $SO_4UO_2$ ,  $(SO_4)_3UO_2^{4-}$  en soluciones ácidas, de sulfato de uranilo. Los resultados obtenidos indican que en soluciones diluidas la especie que predomina es el  $SO_4UO_2$ , estando los complejos di y tetraivalentes en una concentración muy pequeña.

La naturaleza de las especies iónicas adsorbidas por la resina no ha podido ser determinada con evidencia; los estudios realizados a tal efecto se basan en la suposición de que las que predominan en la resina son los complejos di y tetraivalentes. En soluciones ácidas de sulfato de uranilo hay que tener en cuenta otros dos iones capaces de fijarse sobre la resina, los iones sulfato y bisulfato. No hay ningún método que permita determinar con exactitud el sulfato libre y el que está complejado en la fase resina, por lo que no es posible conocer la naturaleza exacta del complejo o complejos de uranio fijados por la resina.

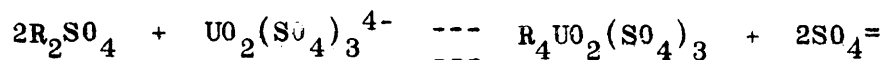
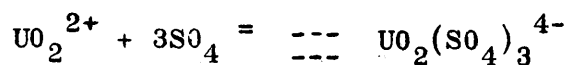
Arden y Wood (54) estudiando el sistema formado por una resina fuertemente básica y soluciones de sulfato de uranilo, y como resultado de 65 ensayos distintos, llegan a la conclusión de que la especie iónica absorbida sobre la resina es el trisulfato complejo de uranio. Sin embargo, para llegar a esta conclusión suponen los autores que todo el sulfato no complejado adsorbido por la resina está en la forma  $HSO_4^-$ , con lo que los únicos iones presentes en la misma serán el complejo tetraivalente y el ión bisulfato.

O'Connor (55) aplicando al cálculo de la distribución de iones de la resina una constante de equilibrio por él determinada, encuentra que la especie iónica que predomina en la fase resina es el trisulfato complejo. Este método adolece de un grave defecto y es que la constante de equilibrio por él empleada solo es corregida para actividades de la fase resina, empleando para ello la ecuación aproximada de Duhem-Margules, ya que la actividad de la fase solución no es conocida. Sin

embargo, ya hemos visto en los capítulos anteriores la gran influencia de esta fase; además supone en sus cálculos que la distribución de iones sulfato y bisulfato en la fase resina es la misma que la determinada cuando se encuentra presente el uranio en solución, suposición a todas luces incierta.

En contra de estos Krauss (56) demuestra la existencia en la fase resina de un complejo bivalente, mientras que Lower (57) concluye que solo puede afirmarse que este complejo es del tipo  $UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$ .

A falta de otra evidencia, hay que realizar los estudios basados en el supuesto de que el uranio se fija sobre la resina en forma de trisulfato complejo. Admitiendo este supuesto hay dos posibles mecanismos de cambio. El primero es la formación del ion complejo en solución y su posterior adsorción por la resina:

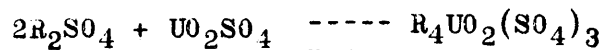


Las constantes de equilibrio de estas dos reacciones serán:

$$K_1 = \frac{(UO_2(SO_4)_3^{4-})}{(UO_2^{2+})(SO_4^{2-})^3}$$

$$K_2 = \frac{(R_4UO_2(SO_4)_3)(SO_4^{2-})^2}{(UO_2(SO_4)_3^{4-})(R_2SO_4)^2}$$

El segundo mecanismo de cambio es la formación del complejo de uranio sobre la resina:



Son posibles otras reacciones de cambio tales como la formación del complejo en la resina a partir del complejo bivalente e ion sulfato, así como una combinación de todos los mecanismos anteriores.

Por tanto, el estudio del equilibrio de este sistema desde el punto de vista de la ley de acción de masas se presenta lleno de dificultades, nacidas unas del exacto conocimiento del verdadero mecanismo de cambio, y otras del desconocimiento de la verdadera distribución de los iones en la fase solución, distribución que si se calcula a partir de las constantes de formación dadas por Ahrlund, varía continuamente a medida que cambia la composición en sulfatos de la misma a concentración constante de uranio, como veremos mas adelante, no pudiendo por tanto realizarse el cálculo de las actividades de los distintos componentes presentes en la solución, cuya influencia en la constancia de  $K_2$  ya ha sido nuestra de manifiesto.

No existe ningun tratamiento teórico que nos permita predecir lo que ocurrirá en el equilibrio en un sistema dado; el único método verdadero de poder calcular una instalacion que funciones en marcha continua

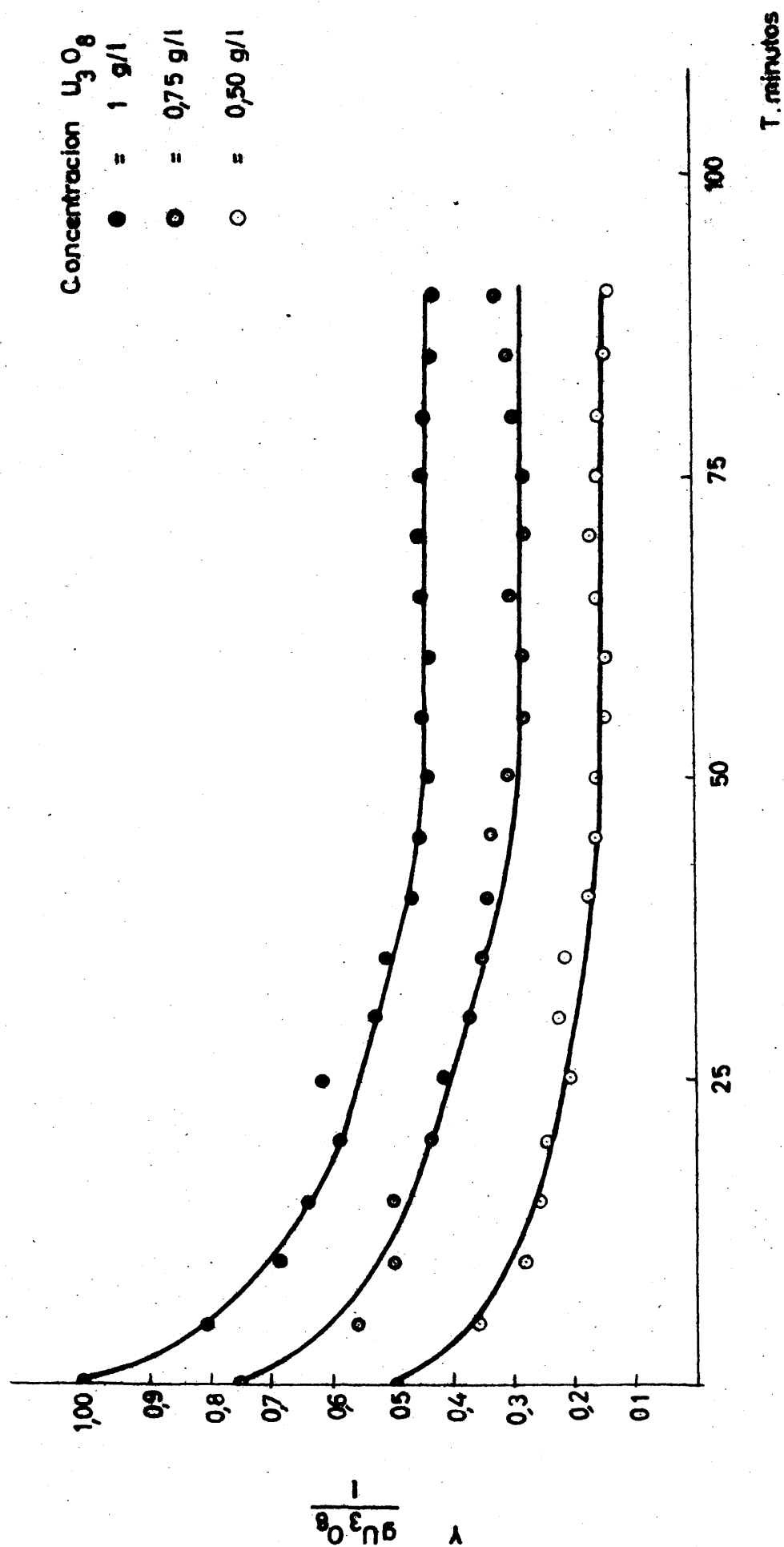


Fig.6



se basa en la posesión de un gran número de datos obtenidos experimentalmente en analogas condiciones a las que se van a emplear en la práctica.

Los ensayos se han realizado con cuatro sistemas distintos:

- a) Resina Zerolit FF - Disolución ácida de  $\text{SO}_4\text{UO}_2 + \text{SO}_4^-$ .
- b) Resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas de  $\text{SO}_4\text{UO}_2 + \text{SO}_4^- + \text{PO}_4^{3-}$ .
- c) Resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas de  $\text{SO}_4\text{UO}_2 + \text{SO}_4^- + \text{Fe}^{3+}$ .
- d) Resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas de  $\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^- + \text{Fe}^{3+}$ .

La elección de estos sistemas se ha realizado teniendo en cuenta iones que suelen encontrarse en mayor concentración en las soluciones de Uranio obtenidas industrialmente para el beneficio de minerales españoles del mismo. A su vez estos iones son los que con más fuerza compiten con el uranio para su fijación por la resina. El estudio comparativo de los cuatro sistemas nos permitirá deducir la influencia de cada uno de los iones extraños en la posición del equilibrio, estudiando a su vez la selectividad de la resina para cada uno de los iones dentro de un amplio margen de concentraciones.

## 5.2. Condiciones de operación.-

Todos los ensayos han sido realizados a temperatura constante de  $20^\circ\text{C}$  y a pH asimismo constante e igual a 1,8 por ser este el valor óptimo para la adsorción de uranio, teniendo en cuenta las características de las soluciones industriales.

## 5.3. Determinación del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.-

En todos los ensayos se empleará el método estático descrito en el apartado (2.2.2.) La relación resina solución empleada en todos los ensayos es de 1:50, con objeto de no introducir variaciones en la concentración de la solución a causa del agua que pueda llevar adsorbida la resina. No obstante y para mayor seguridad, las muestras de resina fueron filtradas al vacío con objeto de eliminar el agua antes de ser puestas en contacto con la disolución.

En todos los ensayos se emplea resina Zerolit FF en forma nitrato por ser en esta forma como se emplea en la práctica para la recuperación de uranio de las disoluciones procedentes de lixiviación sulfúrica de minerales españoles. Para ello se preparan 500 ml. de resina a través de los cuales se pasan ocho litros de solución 1N de nitrato sódico a tiempo de contacto de veinte minutos.

5.3.1. Resultados obtenidos.- En todos los ensayos, 10 ml. de resina se ponen en contacto con 500 ml. de disolución de  $\text{SO}_4\text{UO}_2$  a pH 1,8, manteniéndose una agitación constante con aire para asegurar un buen contacto entre ambas fases. El tiempo de contacto entre ellas se varió de cinco a noventa minutos, realizándose medidas de la concentración de uranio de la disolución de cinco en cinco minutos.

riores pero en lugar de realizarse la toma de muestra de la disolución original cada cinco minutos y con objeto de disponer de mas cantidad de muestra para realizar el analisis de la disolución, cada ensayo a tiempo variable se realiza con 10 ml. de resina y 500 ml. de disolución. De estos 500 ml. se toman al final la cantidad necesaria para realizar dos determinaciones en paralelo aumentando con ello la seguridad en el resultado final. Los resultados así obtenidos se dan en la tabla X y se representan gráficamente en la figura 6.

En los tres casos estudiados, concentraciones iniciales de  $U_3O_8$  de 1, 0,75 y 0,50 g/l. se puede observar que a partir de cuarenta minutos de tiempo de contacto la concentración de la disolución permanece constante, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio entre ambas fases. Este será por tanto el tiempo mínimo que podrá emplearse en la determinación del equilibrio por el presente sistema; para mayor seguridad en todas las experiencias a realizar se ha empleado un tiempo de contacto de 60 minutos, superior al mínimo necesario.

#### 5.4. Relaciones de equilibrio para el sistema $UO_2^{2+} - SO_4^{=}$ .

TABLA X

Determinación del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio.-

| Tiempo de<br>contacto | Concentración de la solución<br>g. $U_3O_8$ /l. |      |      |
|-----------------------|---|------|------|
| 0                     | 1,03  | 0,75 | 0,51 |
| 5                     | 0,80  | 0,56 | 0,36 |
| 10                    | 0,68  | 0,50 | 0,28 |
| 15                    | 0,64  | 0,50 | 0,26 |
| 20                    | 0,58  | 0,44 | 0,25 |
| 25                    | 0,61  | 0,42 | 0,21 |
| 30                    | 0,53  | 0,38 | 0,23 |
| 35                    | 0,51  | 0,36 | 0,22 |
| 40                    | 0,47  | 0,35 | 0,18 |
| 45                    | 0,46  | 0,34 | 0,17 |
| 50                    | 0,44  | 0,32 | 0,17 |
| 55                    | 0,45  | 0,29 | 0,16 |
| 60                    | 0,44  | 0,29 | 0,15 |
| 65                    | 0,46  | 0,31 | 0,17 |
| 70                    | 0,46  | 0,29 | 0,18 |
| 75                    | 0,46  | 0,29 | 0,17 |
| 80                    | 0,45  | 0,31 | 0,17 |
| 85                    | 0,44  | 0,32 | 0,16 |
| 90                    | 0,44  | 0,34 | 0,16 |

5.4.1. Consideraciones generales.- De entre todos los aniones presentes en las disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio, dos de los que mayor interés presentan son los

TABLA XI

Distribución de los complejos de uranio en soluciones ácidas de  $\text{UO}_2^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$

| Moles/litro       |                        |                        |                         |                      |                      |                          |   |
|-------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|---|
| $(\text{SO}_4)_t$ | $(\text{UO}_2^{2+})_t$ | $(\text{SO}_4^{2-})_t$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{SO}_4^{2-}$   | $\text{UO}_2^{2+}$   | $\text{SO}_4\text{UO}_2$ | $(\text{SO}_4)_2\text{UO}_2^{2+}$ $(\text{SO}_4)_3\text{UO}_2^{2+}$ |
| 0,0247            | 0,00363                | $2,23 \cdot 10^{-2}$   | $1,27 \cdot 10^{-2}$    | $9,6 \cdot 10^{-3}$  | $1,45 \cdot 10^{-3}$ | $1,62 \cdot 10^{-3}$     | $2,52 \cdot 10^{-4}$ $4,02 \cdot 10^{-4}$                           |
| 0,0463            | 0,00374                | $4,26 \cdot 10^{-2}$   | $2,44 \cdot 10^{-2}$    | $1,82 \cdot 10^{-2}$ | $9,0 \cdot 10^{-4}$  | $1,92 \cdot 10^{-3}$     | $8,74 \cdot 10^{-4}$ $1,75 \cdot 10^{-4}$                           |
| 0,0904            | 0,00377                | $8,5 \cdot 10^{-2}$    | $4,87 \cdot 10^{-2}$    | $3,63 \cdot 10^{-2}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$  | $1,57 \cdot 10^{-3}$     | $9,35 \cdot 10^{-4}$ $5,67 \cdot 10^{-4}$                           |
| 0,1380            | 0,00377                | $1,31 \cdot 10^{-1}$   | $7,51 \cdot 10^{-2}$    | $5,59 \cdot 10^{-2}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$  | $1,31 \cdot 10^{-3}$     | $1,20 \cdot 10^{-3}$ $1,10 \cdot 10^{-3}$                           |
| 0,181             | 0,00374                | $1,73 \cdot 10^{-1}$   | $9,91 \cdot 10^{-2}$    | $7,39 \cdot 10^{-2}$ | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $1,04 \cdot 10^{-3}$     | $1,26 \cdot 10^{-3}$ $1,56 \cdot 10^{-3}$                           |
| 0,246             | 0,00374                | $2,38 \cdot 10^{-1}$   | $1,36 \cdot 10^{-1}$    | $1,02 \cdot 10^{-1}$ | $5,20 \cdot 10^{-5}$ | $6,20 \cdot 10^{-4}$     | $1,03 \cdot 10^{-3}$ $1,76 \cdot 10^{-3}$                           |
| 0,3410            | 0,00374                | $3,32 \cdot 10^{-1}$   | $1,90 \cdot 10^{-1}$    | $1,42 \cdot 10^{-1}$ | $2,64 \cdot 10^{-5}$ | $4,37 \cdot 10^{-4}$     | $1,01 \cdot 10^{-3}$ $2,40 \cdot 10^{-3}$                           |

TABLA XII

Distribución de los complejos de uranio en soluciones ácidas de  $UO_2^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$

|                 |                 | Moles/litro              |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|-----------------|-----------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $(SO_4^{2-})_t$ | $(UO_2^{2-})_t$ | $(SO_4^{2-})_t$<br>libre | $HSO_4^-$            | $SO_4^{2-}$          | $UO_2^{2-}$          | $SO_4 UO_2$          | $(SO_4)_2 UO_2^{2-}$ | $(SO_4)_3 UO_2^{2-}$ |
| 0,0283          | 0,00199         | $2,70 \cdot 10^{-2}$     | $1,54 \cdot 10^{-2}$ | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | $7,8 \cdot 10^{-4}$  | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | $1,98 \cdot 10^{-4}$ | $3,82 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,0538          | 0,00199         | $5,18 \cdot 10^{-2}$     | $2,97 \cdot 10^{-2}$ | $2,21 \cdot 10^{-2}$ | $4,0 \cdot 10^{-4}$  | $1,03 \cdot 10^{-3}$ | $3,75 \cdot 10^{-4}$ | $1,39 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,1220          | 0,00196         | $1,18 \cdot 10^{-1}$     | $6,79 \cdot 10^{-2}$ | $5,06 \cdot 10^{-2}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | $7,40 \cdot 10^{-4}$ | $6,15 \cdot 10^{-4}$ | $5,20 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,1515          | 0,00199         | $1,475 \cdot 10^{-1}$    | $8,45 \cdot 10^{-2}$ | $6,30 \cdot 10^{-2}$ | $8,5 \cdot 10^{-5}$  | $6,27 \cdot 10^{-4}$ | $6,49 \cdot 10^{-4}$ | $6,75 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,1780          | 0,00196         | $1,74 \cdot 10^{-1}$     | $1,00 \cdot 10^{-1}$ | $7,40 \cdot 10^{-2}$ | $6,40 \cdot 10^{-5}$ | $5,58 \cdot 10^{-4}$ | $6,75 \cdot 10^{-4}$ | $8,40 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,2425          | 0,00192         | $2,38 \cdot 10^{-1}$     | $1,36 \cdot 10^{-1}$ | $1,82 \cdot 10^{-1}$ | $3,00 \cdot 10^{-5}$ | $3,56 \cdot 10^{-4}$ | $5,95 \cdot 10^{-4}$ | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,2675          | 0,00195         | $2,63 \cdot 10^{-1}$     | $1,50 \cdot 10^{-1}$ | $1,13 \cdot 10^{-1}$ | $2,40 \cdot 10^{-5}$ | $3,15 \cdot 10^{-4}$ | $5,80 \cdot 10^{-4}$ | $1,09 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,3280          | 0,00195         | $3,24 \cdot 10^{-1}$     | $1,85 \cdot 10^{-1}$ | $1,39 \cdot 10^{-1}$ | $1,10 \cdot 10^{-5}$ | $1,78 \cdot 10^{-4}$ | $4,04 \cdot 10^{-4}$ | $1,35 \cdot 10^{-3}$ |

TABLA XIII

| S c l u c i ó n                       |   |  | R e s i n a |  |  |   |   |  |  |
|---------------------------------------|---|--|-------------|--|--|---|---|--|--|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mol/l. | (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) <sub>t</sub><br>mol/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/g. | (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> UO <sub>2</sub> <sup>4-</sup><br>4. UO <sub>2</sub> meq/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado | (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) <sub>t</sub><br>mmol/g. | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup><br>compl.<br>3. UO <sub>2</sub> | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>meq./g. |
| 1,02                                  | 0,00363                                 | 0,0247   | 1,81        | 0,319                                    | 1,28   | 65,7                                      | 1,58  | 0,957  | 0,62                                     |
| 1,05                                  | 0,00374                                 | 0,0463   | 1,82        | 0,338                                    | 1,35   | 67,5                                      | 1,68  | 1,014  | 0,67                                     |
| 1,06                                  | 0,00377                                 | 0,0904   | 1,81        | 0,338                                    | 1,35   | 67,0                                      | 1,57  | 1,014  | 0,56                                     |
| 1,04                                  | 0,00370                                 | 0,1380   | 1,81        | 0,328                                    | 1,31   | 66,5                                      | 1,63  | 0,984  | 0,65                                     |
| 1,05                                  | 0,00374                                 | 0,1810   | 1,80        | 0,325                                    | 1,30   | 65,0                                      | 1,60  | 0,975  | 0,63                                     |
| 1,05                                  | 0,00374                                 | 0,2460   | 1,81        | 0,314                                    | 1,26   | 63,0                                      | 1,55  | 0,942  | 0,61                                     |
| 1,05                                  | 0,00374                                 | 0,3410   | 1,84        | 0,262                                    | 0,95   | 52,2                                      | 1,89  | 0,786  | 1,10                                     |

TABLA XIV

| S o l u c i ó n  |                       |                          | R e s i n a |                        |                      |
|------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|------------------------|----------------------|
| $U_3O_8$<br>g/l. | $UO_2^{2+}$<br>mol/l. | $(SO_4^{=})_t$<br>mol/l. | pH<br>final | $UO_2^{2-}$<br>mmol/g. | % $U_3O_8$<br>fijado |
| 0,88             | 0,00313               | 0,0222                   | 1,78        | 0,276                  | 66,0                 |
| 0,88             | 0,00313               | 0,0406                   | 1,80        | 0,300                  | 71,5                 |
| 0,91             | 0,00324               | 0,0937                   | 1,82        | 0,291                  | 67,0                 |
| 0,88             | 0,00313               | 0,1323                   | 1,83        | 0,272                  | 65,0                 |
| 0,88             | 0,00313               | 0,1778                   | 1,82        | 0,268                  | 63,5                 |
| 0,94             | 0,00334               | 0,1567                   | 1,79        | 0,286                  | 64,0                 |
| 0,91             | 0,00324               | 0,2819                   | 1,84        | 0,253                  | 58,2                 |
| 0,92             | 0,00327               | 0,3292                   | 1,82        | 0,239                  | 52,0                 |

TABLA XV

| S o l u c i ó n  |                       |                      | R e s i n a |                        |   |                      |
|------------------|-----------------------|----------------------|-------------|------------------------|---|----------------------|
| $U_3O_8$<br>g/l. | $UO_2^{2-}$<br>mol/l. | $(SO_4)_t$<br>mol/l. | pH<br>final | $UO_2^{2-}$<br>mmol/l. | $UO_2(SO_4)_3^{4-}$<br>4. $UO_2$ meq/g. | % $U_3O_8$<br>fijado |
| 0,75             | 0,00266               | 0,0244               | 1,75        | 0,257                  | 1,028                                   | 72,0                 |
| 0,73             | 0,00260               | 0,0455               | 1,80        | 0,270                  | 1,080                                   | 78,0                 |
| 0,75             | 0,00266               | 0,0983               | 1,82        | 0,257                  | 1,028                                   | 72,0                 |
| 0,75             | 0,00266               | 0,1360               | 1,83        | 0,253                  | 1,012                                   | 71,0                 |
| 0,74             | 0,00263               | 0,1800               | 1,78        | 0,248                  | 0,992                                   | 70,5                 |
| 0,72             | 0,00256               | 0,2250               | 1,81        | 0,257                  | 1,028                                   | 75,0                 |
| 0,75             | 0,00266               | 0,2810               | 1,77        | 0,238                  | 0,952                                   | 66,5                 |
| 0,75             | 0,00266               | 0,3360               | 1,80        | 0,244                  | 0,976                                   | 68,0                 |

TABLA XVI

| S o l u c i ó n |             |                 | R e s i n a |             |                     |            |         |                     |           |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|---------------------|------------|---------|---------------------|-----------|
| $U_3O_8$        | $UO_2^{2-}$ | $(SO_4^{2-})_t$ | pH          | $UO_2^{2-}$ | $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ | % $U_3O_8$ | (SO)    | $SO_4^{2-}$         | $HSO_4^-$ |
| g/l.            | mol/l.      | mol/l.          | final       | mmol/g.     | 4. $UO_2$ meq/g.    | figado     | mmol/g. | compl.<br>3. $UO_4$ | meq/g.    |
| 0,56            | 0,00199     | 0,0283          | 1,80        | 0,191       | 0,764               | 71,5       | 1,44    | 0,575               | 0,865     |
| 0,56            | 0,00199     | 0,0538          | 1,82        | 0,210       | 0,840               | 78,8       | 1,48    | 0,630               | 0,850     |
| 0,55            | 0,00196     | 0,1220          | 1,81        | 0,200       | 0,800               | 76,5       | 1,63    | 0,600               | 0,930     |
| 0,56            | 0,00199     | 0,1515          | 1,83        | 0,208       | 0,832               | 77,0       | 1,55    | 0,624               | 0,926     |
| 0,55            | 0,00196     | 0,1780          | 1,78        | 0,200       | 0,800               | 76,5       | 1,55    | 0,600               | 0,950     |
| 0,54            | 0,00192     | 0,2425          | 1,80        | 0,191       | 0,764               | 74,0       | 1,43    | 0,573               | 0,857     |
| 0,58            | 0,00206     | 0,2675          | 1,81        | 0,191       | 0,764               | 69,0       | -       | -                   | -         |
| 0,58            | 0,00206     | 0,3280          | 1,79        | 0,200       | 0,800               | 72,5       | 1,39    | 0,600               | 0,790     |

TABLA XVII

| S o l u c i ó n                       |   |   |             | R e s u m e n                            |  |   |
|---------------------------------------|---|---|-------------|--|--|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mol/l. | (SO <sub>4</sub> ) <sub>t</sub><br>mol/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/l. | UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup><br>4.UO <sub>2</sub> meq./g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,44                                  | 0,00156                                 | 0,0178                                    | 1,76        | 0,165                                    | 0,660  | 79,0                                      |
| 0,47                                  | 0,00168                                 | 0,0415                                    | 1,80        | 0,195                                    | 0,780  | 87,0                                      |
| 0,55                                  | 0,001605                                | 0,0860                                    | 1,80        | 0,175                                    | 0,700  | 79,5                                      |
| 0,45                                  | 0,00160                                 | 0,1265                                    | 1,80        | 0,179                                    | 0,716  | 84,0                                      |
| 0,41                                  | 0,00146                                 | 0,1740                                    | 1,86        | 0,159                                    | 0,636  | 81,5                                      |
| 0,41                                  | 0,00146                                 | 0,2170                                    | 1,83        | 0,150                                    | 0,592  | 75,8                                      |
| 0,43                                  | 0,00153                                 | 0,2700                                    | 1,83        | 0,157                                    | 0,628  | 77,0                                      |
| 0,41                                  | 0,00146                                 | 0,3240                                    | 1,90        | 0,143                                    | 0,592  | 73,5                                      |

TABLA XVIII

| S o l u c i ó n                       |   |   |             | R e s u m e n                            |   |   |
|---------------------------------------|---|---|-------------|--|---|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mol/l. | (SO <sub>4</sub> ) <sub>t</sub><br>mol/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/l. | UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup><br>4.UO <sub>2</sub> meq/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,31                                  | 0,00110                                 | 0,0165                                    | 1,84        | 0,127                                    | 0,508   | 86,0                                      |
| 0,29                                  | 0,00103                                 | 0,0395                                    | 1,82        | 0,126                                    | 0,504   | 91,0                                      |
| 0,30                                  | 0,00107                                 | 0,0957                                    | 1,85        | 0,124                                    | 0,496   | 86,8                                      |
| 0,29                                  | 0,00103                                 | 0,1400                                    | 1,81        | 0,120                                    | 0,470   | 85,0                                      |
| 0,31                                  | 0,00110                                 | 0,1720                                    | 1,90        | 0,125                                    | 0,500   | 84,5                                      |
| 0,31                                  | 0,00110                                 | 0,2020                                    | 1,81        | 0,126                                    | 0,504   | 85,0                                      |
| 0,32                                  | 0,00114                                 | 0,2740                                    | 1,85        | 0,126                                    | 0,504   | 82,5                                      |
| 0,30                                  | 0,00107                                 | 0,3450                                    | 1,82        | 0,120                                    | 0,478   | 83,5                                      |

TABLA XIX

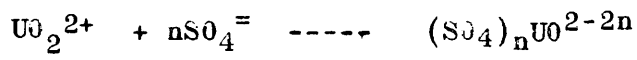
| S o l u c i ó n   |   |                      | R e s i n a   |                       |
|---|---|----------------------|---|-----------------------|
| Concen.<br>inicial<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l. | Concen.<br>equili.<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l. | $\sigma_{+}$         | Concen.<br>equili.<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /g. | $\sigma_{+}$          |
| 0,956   | 0,312   | $2,40 \cdot 10^{-2}$ | 0,087   | $0,242 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,756   | 0,172   | $0,44 \cdot 10^{-2}$ | 0,078   | $0,164 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,554   | 0,099   | $0,81 \cdot 10^{-2}$ | 0,062   | $0,067 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,306   | 0,042   | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | 0,035   | $0,32 \cdot 10^{-2}$  |
| 0,150   | 0,014   | $0,22 \cdot 10^{-2}$ | 0,018   | $0,05 \cdot 10^{-2}$  |



iones  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{HSO}_4^{-}$ .

El uranio se encuentra normalmente en disolución como ión uranilo,  $\text{UO}_2^{2+}$ , el cual se forma a partir de la especie química presente en el mineral por lixiviación ácida del mismo bajo ciertas condiciones oxidantes. Para el tratamiento de los minerales españoles de uranio se emplea el ácido sulfúrico en la lixiviación (58) y de aquí la importancia que para nosotros presentan dos iones presentes en equilibrio, sulfato y bisulfato, ya que en este tipo de disoluciones son los que se encuentran en mayor concentración, aparte de que la competencia por la resina del ión  $\text{HSO}_4^{-}$  frente al  $\text{UO}_2^{2+}$  es la más acusada.

Ya se ha indicado la tendencia del ión uranilo a formar complejos aniónicos con el sulfato, en disoluciones en las que ambos iones se encuentran presentes existe un equilibrio entre el ión uranilo y los posibles iones complejos:



De entre todos los complejos posibles el más estable parece ser el formado con tres iones sulfatos como ligandos. La concentración de un complejo dado en disolución para concentración constante de uranio total, depende de la concentración en sulfatos de la disolución.

En la tabla XI se ha realizado el cálculo de la distribución de los distintos complejos de uranio en disolución para una concentración constante de  $\text{UO}_2^{2+}$  (aproximadamente 1 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$ ) y concentraciones variables de sulfato desde 0,025M a 0,35M. Los cálculos se han realizado empleando las constantes de formación dadas por Ahrlund (56) para soluciones conteniendo uranio y sulfato:

$$\text{UO}_2\text{SO}_4 = 50 (\text{UO}_2^{2+}) (\text{SO}_4^{=})$$

$$\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{2-} = 350 (\text{UO}_2^{2+}) (\text{SO}_4^{=})^2$$

$$\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{4-} = 2500 (\text{UO}_2^{2+}) (\text{SO}_4^{=})^3$$

Para resolver el sistema para los distintos complejos de uranio, se emplean las dos ecuaciones siguientes, deducidas de las anteriores:

$$(\text{SO}_4^{=})_{\text{total}} = (\text{SO}_4^{=}) [1 + 50(\text{UO}_2^{2+}) + 700(\text{UO}_2^{++}) (\text{SO}_4^{=}) + 7500(\text{UO}_2^{++}) (\text{SO}_4^{=})^2]$$

$$\text{UO}_2^{++} \text{ total} = (\text{UO}_2^{++}) [1 + 50(\text{SO}_4^{=}) + 350(\text{SO}_4^{=})^2 + 2500(\text{SO}_4^{=})^3]$$

Los términos entre parentesis representan las concentraciones de iones libres en la disolución. Resolviendo estas dos ecuaciones para uranio y sulfato libre, e introduciendo estos valores en las ecuaciones correspondientes a las constantes de formación, se puede calcular la concentración de los distintos complejos de uranio en la disolución.

Vemos que hasta concentraciones aproximadamente 0,14M en sulfatos la especie iónica compleja que predomina es el bisulfato de urani-

CONCENTRACIÓN  $U_3 O_8$

- = 1,00 g/l
- = 0,88 g/l
- = 0,75 g/l
- = 0,55 g/l
- = 0,45 g/l
- = 0,30 g/l

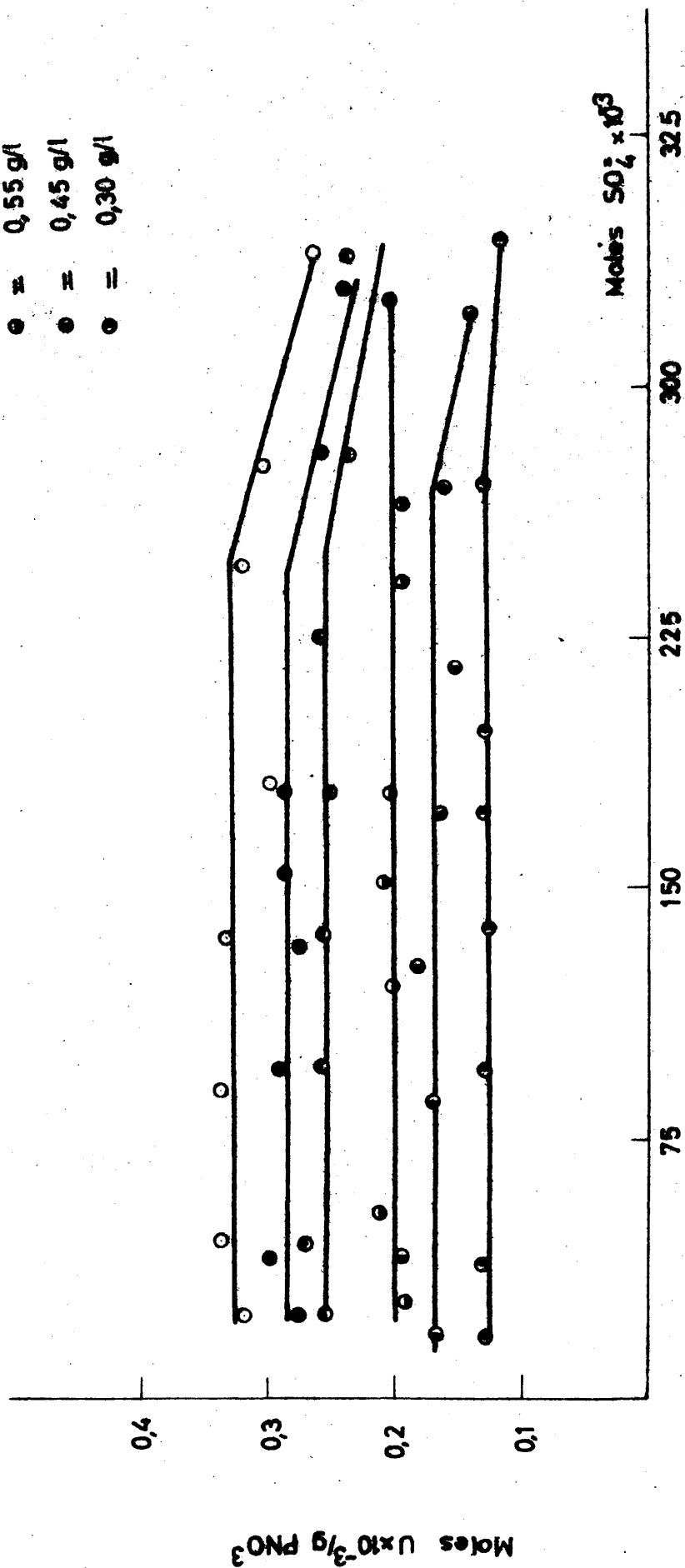


Fig. 7

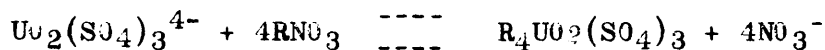
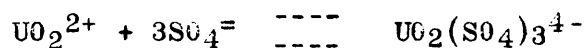
la,  $UO_2(SO_4)_2=$ , mientras que por encima de esta concentración predomina el trisulfato complejo. Sin embargo a concentraciones menores que 0,14M en sulfatos predomina sobre los dos complejos el  $SO_4UO_2$ , el cual puede intervenir en el proceso de cambio de acuerdo con la reacción:



con n igual a 1-2.

En la tabla XII tenemos los mismos calculos, pero para una concentración de  $U_3O_8$  mitad que la anterior aproximadamente, variando el sulfato en el mismo intervalo de concentraciones. Los resultados obtenidos son los mismos del caso anterior, un claro predominio de  $SO_4UO_2$ , hasta concentraciones aproximadamente 0,15M en sulfatos y a mayores valores es el trisulfato complejo el que predomina en la disolución. En todos los casos la cantidad de  $UO_2^{2+}$  libre es muy pequeña por lo que no es de esperar que este se adsorba reaccionando con los grupos sulfatos que queda haber en la resina.

Como la disolución conteniendo  $UO_2^{2+}$  y  $SO_4^{=}$  se pone en contacto con la resina, se pueden escribir dos reacciones de equilibrio:



No se puede afirmar que estos equilibrios estén desplazados hacia la derecha, pero si la segunda reacción se desplaza en este sentido como de hecho sucede, entonces la primera también será forzada hacia la derecha.

Aparte de los iones complejos, hay que considerar presentes en la resina otros dos iones, bisulfato y sulfato; de los dos es el bisulfato el que parece tener una mayor afinidad por la resina. En el estudio de la constante de equilibrio para sistemas en los que los únicos iones presentes en la disolución eran estos dos, vimos que a bajos valores del pH el bisulfato presentaba una mayor afinidad por la resina; sin embargo a valores del pH a los que corrientemente se realiza el proceso de cambio iónico, era el ión sulfato el que mostraba una mayor afinidad por la misma, pero si se tiene en cuenta el mecanismo de adsorción, al reaccionar el  $SO_4UO_2$  con los grupos  $SO_4^{=}$  de la resina, esta quedará finalmente cargada con un gran exceso de  $HSO_4^-$ , pudiendo considerarse que éste es el único que se encuentra libre en la resina, de acuerdo con la suposición de Arden (57).

Como varía la capacidad de la resina en el equilibrio con la presencia de sulfato y bisulfato en solución, es lo que se trata de determinar en estas experiencias.

5.4.2. Resultados obtenidos. - Se ha seguido el método descrito en el apartado (2.2.2.) con un tiempo de contacto entre las fases resina y solución de una hora de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente.

Teniendo en cuenta las concentraciones que suelen tener las soluciones de tipo industrial para la recuperación de uranio por Cambio de

En, se han estudiado seis sistemas distintos, con concentraciones de uranio de 1,0,85, 0,75, 0,55, 0,45 y 0,35 g.  $U_3O_8/l$ . En cada sistema la concentración total de sulfato ( $H_2SO_4 - Na_2SO_4$ ) se varió en un intervalo de 0,025M. a 0,35M, manteniéndose el pH invariable e igual a 1,8.

Suponiendo que las únicas especies iónicas presentes en la resina son  $HSO_4^-$  y  $(SO_4)_3UO_2^{4-}$ , se han realizado los balances de carga de esta fase, siendo los resultados obtenidos los indicados en las tablas XIII a XVIII.

5.4.3. Conclusiones.-Efectuada la representación gráfica con concentración de uranio en la fase resina frente a concentración de sulfato en solución, se obtienen las curvas indicadas en la figura 7.

Se ve que en todos los sistemas estudiados la influencia de la concentración de sulfato en solución no se manifiesta hasta que esta alcanza cierto valor, que depende de la concentración de uranio en solución. El límite inferior se encuentra para la solución cuyo contenido inicial en  $U_3O_8$  es de 1 g./l. y vale aproximadamente 0,245M/l. Para concentraciones inferiores de uranio inicial, este valor al cual se manifiesta la influencia de la concentración de sulfato en la fijación de uranio por la resina, va aumentando, hasta llegar a la disolución cuyo contenido inicial es de 0,35 g.  $U_3O_8/l$ . en la que el valor límite es de 0,30 moles/l. de sulfato.

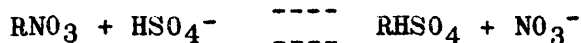
Al hecho de que al disminuir la concentración de uranio en la disolución se alarga el límite de influencia de la concentración en sulfatos de la misma, se le puede encontrar una explicación plausible. Para ello admitimos que todo el uranio presente en la fase resina se encuentra en la forma de trisulfato complejo y que el sulfato libre en la misma esta en forma de  $HSO_4^-$ . Al llegar a un cierto valor en la carga de la resina para un ion determinado, se establece un equilibrio entre las dos fases puestas en contacto; si va disminuyendo la concentración de uranio en la disolución, la concentración de uranio en la resina en el punto de equilibrio será también menor, cosa perfectamente lógica alcanzándose antes el estado de equilibrio. Por tanto, el % de sitios ocupados en la resina en este segundo caso será menor; si esto es así, el bisulfato que compete con el uranio por la resina tendrá mayor facilidad para fijarse sobre la misma. Que esto suceda así puede comprobarse si efectuamos el balance de carga para el ión sulfato en la resina; los valores que se indican en las citadas tablas son tan solo aproximados ya que el análisis de la fase resina se ha efectuado por diferencia, lo cual es válido en el caso de disoluciones diluidas como sucede para el ión  $UO_2^{2+}$ , pero no para el sulfato, por lo que al ser pequeños los cambios entre las concentraciones inicial y final de la disolución los errores cometidos al referir esta diferencia a la fase resina pueden ser bastantes elevados. No obstante admitimos que el error cometido en todas las determinaciones es el mismo. Se han indicado los citados balances para las soluciones de 1, y 0,55 g.  $U_3O_8/l$ .

La cantidad total de sulfato adsorbida es algo menor en el segundo caso, pero al ser también menor la cantidad combinada con el uranio para formar la especie compleja, el sulfato libre, considerando que se encuentra como  $HSO_4^-$ , es mayor en el segundo que en el primer caso.

Este resultado esta completamente de acuerdo con el hecho de que al haber menos concentración de uranio en la disolución la competencia por la resina disminuye, hay una mayor facilidad de adsorción del ión bisulfato. Si la concentración de bisulfato en la resina es mayor, tambien lo será en la disolución al llegar al punto de equilibrio.

Este aumento de la concentración de bisulfato en la disolución puede ser originado por dos causas:

a) Puede aumentar de acuerdo con la siguiente ecuación de equilibrio:



Si la segunda reacción tiene lugar, formandose bisulfato a expensas del sulfato libre presente en la disolución, el pH de la misma una vez alcanzado el equilibrio habrá aumentado. Sin embargo, las medidas efectuadas del mismo en el punto de equilibrio, indicadas en las correspondientes tablas, no dan una variación apreciable del pH; las únicas oscilaciones observadas pueden ser debidas a error de medida ya que unas veces son por exceso y otras por defecto. Por tanto el aumento de la concentración de bisulfato en disolución no es debida a este mecanismo.

b) La otra posibilidad es el aumento de la concentración total de sulfato en la disolución original, con lo que al mantenerse el pH inicial en un valor constante de 1,8, la concentración de bisulfato presente en el equilibrio será tambien mayor.

Es por tanto explicable que se alargue el límite de influencia de la concentración de sulfato en solución a medida que decrece la de uranio en la misma.

En el caso mas desfavorable, correspondiente a una concentración inicial de 1 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l}$ . la influencia del sulfato no se manifiesta hasta una concentración 0,245M aproximadamente, pero este limite no se alcanza en las disoluciones obtenidas en la lixiviación ácida de minerales de uranio, aparte de que como estas disoluciones no suelen llevar mas de 0,45 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l}$ . este valor es mayor. Por ello y para los ensayos posteriores se fijará una concentración de sulfato análoga a la encontrada en la práctica variando tan solo la concentración de los restantes iones a estudiar

Al alcanzar el equilibrio, en ninguno de los casos se ha saturado mas del 50% de la capacidad total de la resina con el complejo de uranio. El valor mas alto obtenido es del 39% correspondiente a la solución cuyo contenido inicial en  $\text{U}_3\text{O}_8$  es de 1 g./l. Para este mismo caso el ión  $\text{HSO}_4^-$  satura el 19% de la resina quedando el resto ocupado por los iones nitrato originalmente presentes en la misma.

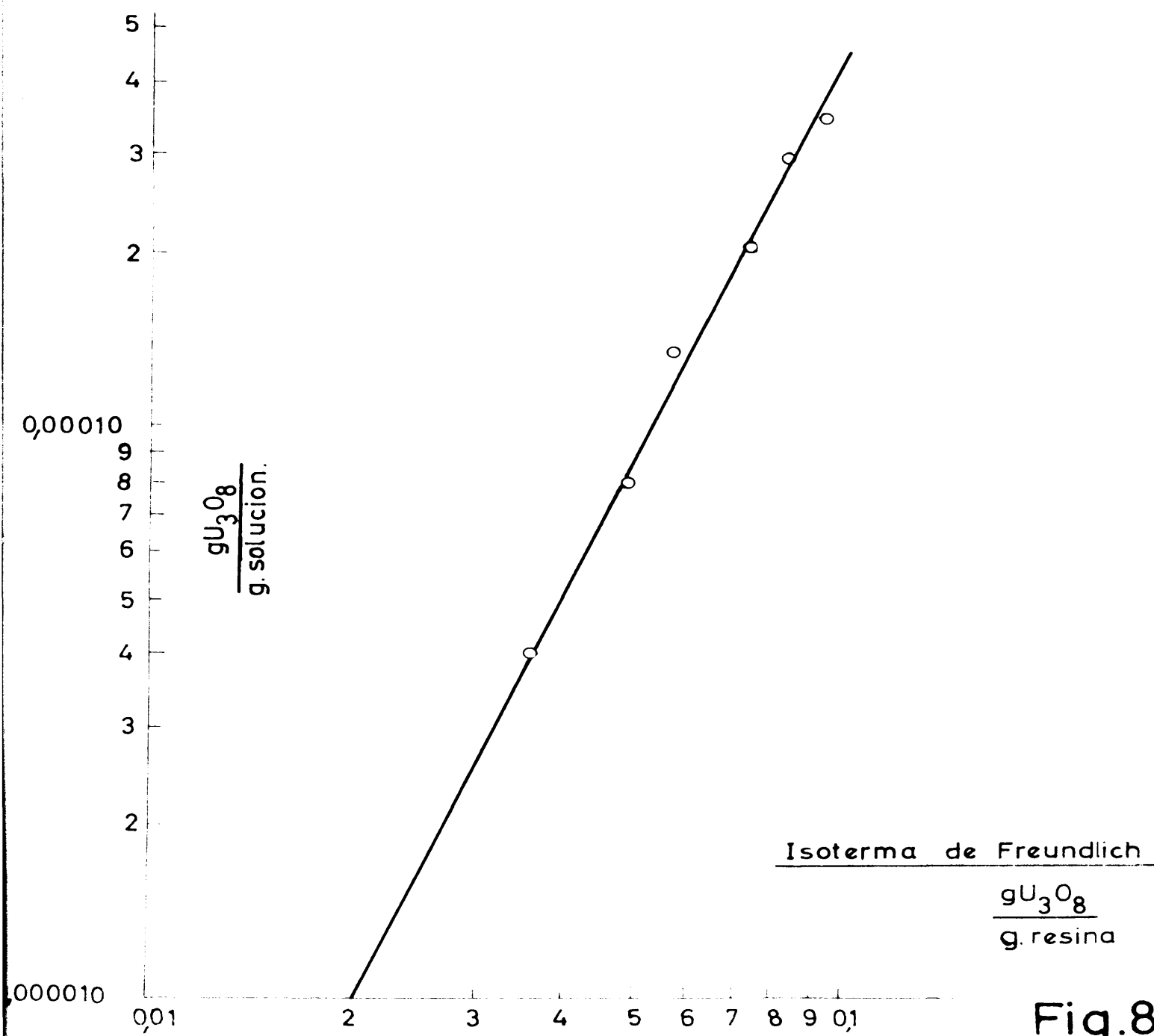
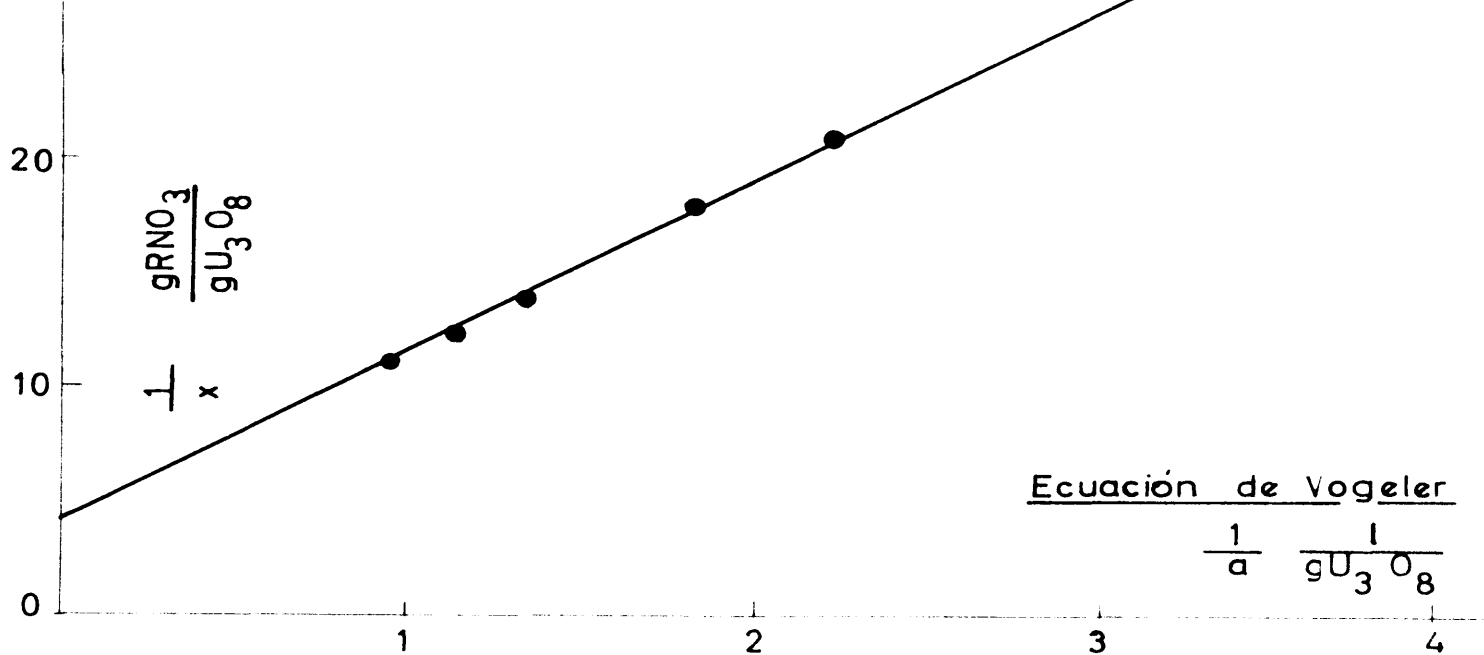


Fig.8-9

5.4.4. Representación del equilibrio.- Ya se ha visto la gran dificultad existente en representar el equilibrio en este tipo de disoluciones bajo el punto de vista de la ley de acción de masas bajo cualquiera de sus formas, ya que aparte de desconocer la actividad de las especies iónicas presentes en la disolución no se puede afirmar con seguridad cuales sean estas, como tampoco cual es el verdadero mecanismo de cambio. Se ha intentado representar el equilibrio del sistema de acuerdo con algunas de las expresiones derivadas de la consideración del proceso de cambio de ión como un fenómeno de adsorción.

5.4.4.1. Ecuación de Vager.- Según Weisz la ecuación que mejor representa el equilibrio en un proceso de intercambio iónico es la propuesta por Vager:

$$X = \frac{c + a}{a + b}$$

X = cantidad adsorbida en g.  $U_3O_8$ /.

a = cantidad inicial en la disolución en g.  $U_3O_8$ /l.

b y c = constantes.

No es una verdadera expresión de equilibrio puesto que nada nos dice de cuales son las verdaderas composiciones de las fases resina y solución en el mismo, sin embargo, es de gran utilidad para correlacionar datos experimentales, aunque no desde el punto de vista del diseño de unidades de adsorción en Ingeniería Química.

Puesto que hasta una concentración 0,25M en sulfatos, este no influye grandemente en la adsorción de uranio, hemos reducido a un solo valor todos los obtenidos anteriormente para una concentración constante de uranio en disolución dentro de los límites de no influencia de la concentración de sulfatos. Al efectuar esta simplificación tomando como valor representativo del ensayo la media aritmética de todos los valores, se ha efectuado el cálculo de errores cometidos al tomar este valor como representativo de todos los demás; los resultados obtenidos se dan en la tabla XIX.

Efectuando la representación gráfica de  $L/X = f(1/a)$  se obtiene la recta indicada en la figura 8, cuya ecuación es:

$$X = \frac{0,25 a}{1,875 + a}$$

Esta ecuación tiene la ventaja de que da para K un valor finito que no sobrepasa la capacidad de cambio de la resina.

5.4.4.2. Isoterma de Freundlich.- Sin embargo, se ha referido una ecuación que nos sigue las concentraciones de  $U_3O_8$  en equilibrio

en ambas fases. Dado que en el estudio del sistema  $\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{=}$  - Resina Zerolit FF estas concentraciones de equilibrio han podido ser correlacionadas por medio de la isoterma de Freundlich, con las limitaciones indicadas, se ha intentado su aplicación a este sistema.

La representación en escala logarítmica de los datos de equilibrio dados en la tabla XIX da una recta, figura 9, que responde a la ecuación:

$$Y = 0,110 X^{2,38}$$

donde:

$Y = \text{g. U}_3\text{O}_8/\text{g. solución, en el equilibrio.}$

$X = \text{g. U}_3\text{O}_8/\text{g. resina, en el equilibrio.}$

Disponiendo de esta ecuación, y de la de Vageler nos es posible relacionar la concentración inicial de la disolución con la de equilibrio.

Por tanto también en este caso se puede considerar el proceso de Cambio de Ion como una adsorción, lo que nos facilita su aplicación en el diseño de unidades de tipo industrial. A partir de esta ecuación podemos tener una visión clara de la influencia de la concentración inicial de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en la disolución de la adsorción del mismo por la resina, estudiando los coeficientes de distribución del mismo entre ambas fases definidos por la expresión:

$$D = \frac{\text{Concentración U}_3\text{O}_8 \text{ fase resina}}{\text{Concentración U}_3\text{O}_8 \text{ fase solución}} = \frac{X}{Y}$$

Este coeficiente de distribución no es más que una medida de la eficacia de la adsorción por la resina del uranio presente en la disolución. Para poder comparar con los resultados obtenidos en los restantes sistemas a estudiar, se ha preferido calcularlos a partir de los valores dados por la ecuación de la isoterma para unos fijos de  $X$ , iguales para todos los sistemas. Los valores así obtenidos se dan en la tabla XX.

TABLA XX

|   |        |       |       |       |       |       |       |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $X (\text{g. U}_3\text{O}_8/\text{g.})$ | 0,02   | 0,03  | 0,04  | 0,05  | 0,07  | 0,09  | 0,10  |
| $Y (\text{g. U}_3\text{O}_8/\text{l.})$ | 0,0095 | 0,025 | 0,049 | 0,084 | 0,187 | 0,344 | 0,440 |
| $D (X/Y)$                               | 2100   | 1200  | 805   | 591   | 374   | 261   | 227   |

Como vemos, la adsorción de uranio es tanto mas eficaz cuanto mas baja es la concentración de la disolución; el coeficiente de distribución decrece rapidamente experimentando pequeñas variaciones para concentraciones superiores a 0,075 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g. resina}$ , lo que parece indicar que se esta cerca del valor de saturación de la resina para uranio, por lo que no tiene objeto trabajar con disoluciones de concentración superior a 1 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$ , que es el correspondiente a un valor de 0,10 g.



U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/g. resina en el equilibrio de acuerdo con la ecuación de Vageler para la recuperación de uranio por Intercambio Iónico.

### 5.5. Equilibrios de cambio de ión en sistemas formados por resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas sulfúricas de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>=</sup> - PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

5.5.1. Consideraciones generales.- Vista la no influencia de la concentración del ión sulfato en la adsorción de uranio dentro del intervalo de concentraciones empleado en la práctica, permaneciendo fija la posición del punto de equilibrio, se ha estudiado a concentración constante de SO<sub>4</sub><sup>=</sup> como influye el fosfato en el equilibrio.

La fijación de fosfatos, al igual que la de sulfatos, viene influenciada por el pH de la disolución, pero así como en el caso del ión sulfato la fijación del mismo por la resina aumentaba a bajos valores del pH, la de fosfatos disminuye en este mismo sentido. Teniendo en cuenta las constantes de disociación del ácido fosfórico, en el intervalo de pH correspondiente a las disoluciones de ataque ácido de minerales de uranio y concretamente en nuestro caso a pH 1,8, únicamente habrá que tener en cuenta el equilibrio:



ya que las concentraciones de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> son despreciables a estos valores del pH. Para un valor del mismo de aproximadamente 2, el 40% del fosfato presente se encuentra como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> especie iónica capaz de fijarse sobre la resina. Sin embargo dada la selectividad de este tipo de resinas por el uranio, la fijación de fosfatos suele ser bastante pequeña. Mas adelante serán discutidos otros posibles mecanismos de fijación del ión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

5.5.2. Condiciones de la operación.- Se han realizado dos series de experiencias; la concentración de sulfatos se ha mantenido constante e igual a 15/g/l. valor medio que suelen tener las soluciones industriales de lixiviación sulfurica de minerales de uranio, este valor se encuentra comprendido dentro del límite de no influencia de la concentración de sulfatos según vimos anteriormente, con lo que los resultados obtenidos serán válidos para todo el intervalo de concentraciones en el que no influyen en la posición del punto de equilibrio.

La concentración de uranio se ha variado de 1 a 0,15 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. con concentraciones intermedias de 0,75, 0,55 y 0,35 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. Para cada concentración de sulfatos y concentración constante de Uranio, la de fosfatos añadido a la disolución como fosfato sódico, se ha ajustado a 0,050, 0,10, 0,20, 0,30 y 0,40 g. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l. En todos los ensayos la temperatura se ha mantenido constante e igual a 20°C empleándose para la determinación del equilibrio el método experimental descrito en el apartado 2.2.2.

5.5.3. Resultados obtenidos.- Los resultados experimentales se dan en las tablas XXI a XXV. Si para cada concentración de sulfatos y concentración constante de uranio en disolución representamos los milimoles de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorbidos frente a los milimoles de fosfato presentes

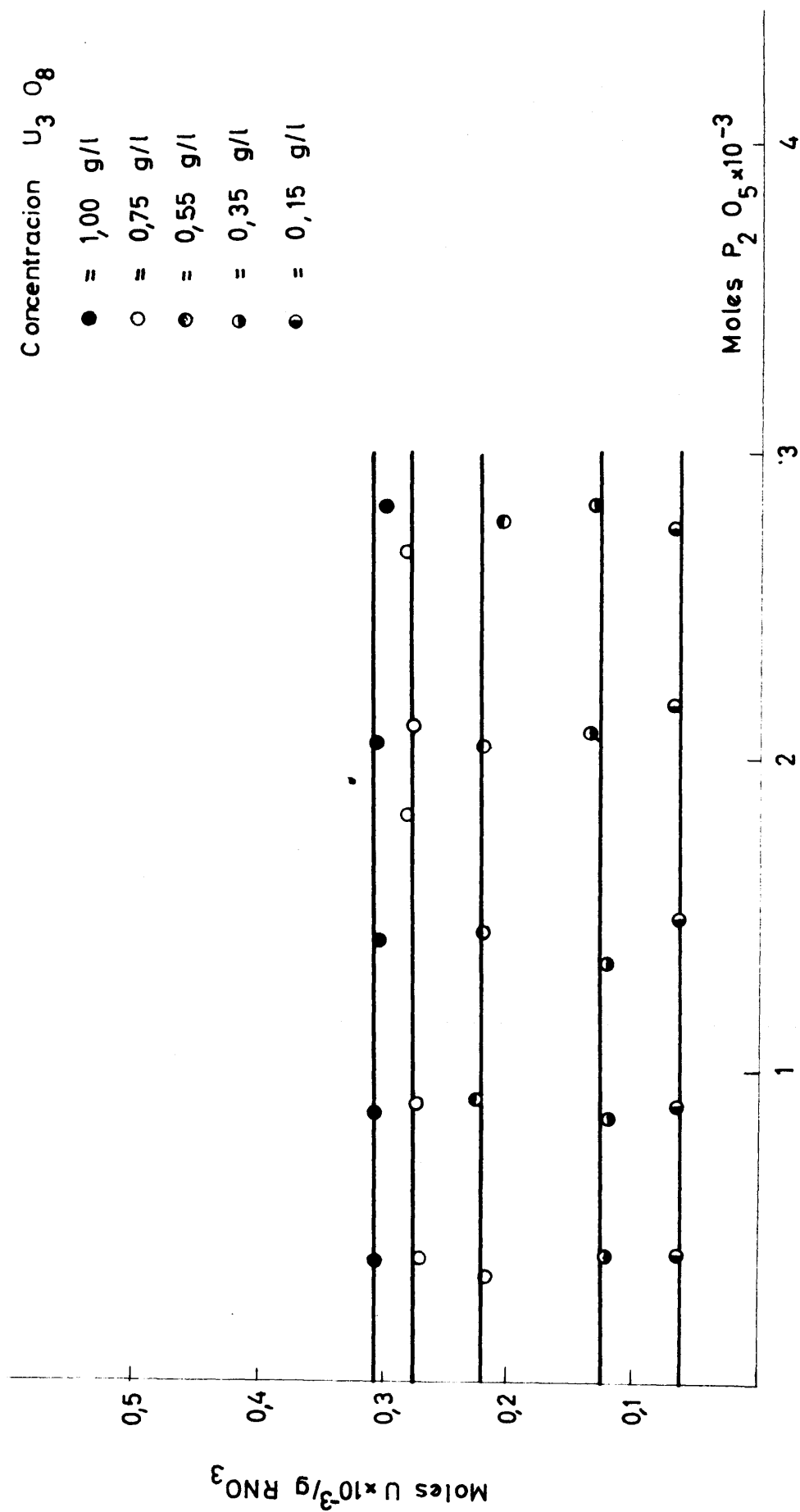


Fig.10

en disolución se obtienen las rectas indicadas en la figura 10.

En ella se puede observar que para cada concentración de sulfatos y uranio, la de fosfatos en disolución no influye prácticamente en la fijación de uranio por la resina.

En todos los casos se determinó la concentración de sulfatos antes y después de alcanzar el equilibrio el sistema siendo la variación experimentada por la misma de 40-70 mg.  $P_2O_5/l.$ , lo que corresponde dadas las condiciones del ensayo, relación resina-solución de 1:50, a una adsorción de 4,5 mg.  $P_2O_5/g.$  de resina. Para concentraciones de  $U_3O_8$  menores que 0,35 g/l. la fijación de fosfatos por la resina se mantiene por debajo de este valor, no llegando la variación experimentada por la disolución a más de 10 mg/l. Sin embargo ha de tenerse en cuenta que al ser muy pequeña esta variación el error cometido en la determinación de la cantidad de fosfatos adsorbida por la resina puede llegar a alcanzar valores apreciables, por lo que no se ha considerado correcto incluir estos valores en las tablas correspondientes.

Así mismo se determinó la concentración de sulfatos antes y después de alcanzado el equilibrio, pero así mismo al ser pequeñas las variaciones experimentadas por la misma no se puede sacar ninguna conclusión en cuanto a la cantidad adsorbida por la fase resina.

Al igual que en el sistema  $UO_2^{2+} - SO_4^{=}$ , tampoco en este caso se llega a saturar en el equilibrio más del 50% de la capacidad de la resina con uranio, considerado como  $(SO_4)_3UO_2^{4-}$ , siendo el valor más alto alcanzado el de 36% correspondiente a la disolución de 1 g.  $U_3O_8/l.$

**5.5.4. Representación del equilibrio.**- La correlación de los datos obtenidos se ha efectuado al igual que en el anterior sistema por medio de las ecuaciones de Vageler y Freundlich puesto que la primera nos relaciona la concentración inicial de la disolución con la cantidad en equilibrio en la resina, y la segunda este mismo valor con la concentración de la disolución en el punto de equilibrio.

Puesto que se ha visto que la concentración de fosfatos dentro de los límites estudiados no influye prácticamente en la posición del punto de equilibrio, se ha tratado de sustituir para una concentración prácticamente constante de uranio inicial, los valores correspondientes a ambas fases en el equilibrio para un valor medio, tomando como tal la media aritmética de todos ellos. Para ambas fases se ha realizado el cálculo de errores aparentes respecto a la media de al menos 2/3 de las medidas. Los resultados obtenidos se indican en la tabla XXVI.

**5.5.4.1. Ecuación de Vageler.**- Efectuando la representación gráfica de  $1/X = f(1/a)$ , conservando X y a el mismo significado que en el anterior sistema, se obtiene la recta indicada en la figura 11, cuya ecuación es:

$$X = \frac{0,5}{4 + a} a$$

TABLA XXI

| S o l u c i ó n                       |                         |                                       | R e s i n a |                            |   |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub><br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,98                                  | 14,88                   | 0,055                                 | 1,83        | 0,310                      | 66,5                                      |
| 0,95                                  | 15,10                   | 0,121                                 | 1,81        | 0,310                      | 68,5                                      |
| 0,95                                  | 15,25                   | 0,200                                 | 1,76        | 0,306                      | 67,5                                      |
| 0,93                                  | 14,95                   | 0,290                                 | 1,80        | 0,310                      | 70,0                                      |
| 0,97                                  | 14,63                   | 0,400                                 | 1,77        | 0,300                      | 66,0                                      |

TABLA XXII

| S o l u c i ó n                       |                         |                                       | R e s i n a |                            |   |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub><br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,75                                  | 14,52                   | 0,0565                                | 1,84        | 0,271                      | 76,0                                      |
| 0,75                                  | 13,80                   | 0,127                                 | 1,84        | 0,275                      | 77,2                                      |
| 0,76                                  | 14,00                   | 0,258                                 | 1,80        | 0,280                      | 78,0                                      |
| 0,75                                  | 14,17                   | 0,300                                 | 1,82        | 0,275                      | 77,5                                      |
| 0,77                                  | 13,80                   | 0,378                                 | 1,82        | 0,285                      | 78,0                                      |

TABLA XXIII

| Solución                              |                           |                                       | Resina      |                               |   |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub> =<br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> --<br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,58                                  | 14,62                     | 0,130                                 | 1,83        | 0,224                         | 81,0                                      |
| 0,55                                  | 14,13                     | 0,205                                 | 1,85        | 0,219                         | 83,7                                      |
| 0,56                                  | 14,13                     | 0,288                                 | 1,81        | 0,219                         | 82,0                                      |
| 0,52                                  | 14,87                     | 0,394                                 | 1,78        | 0,206                         | 83,5                                      |
| 0,56                                  | 14,50                     | 0,048                                 | 1,80        | 0,219                         | 82,0                                      |

TABLA XXIV

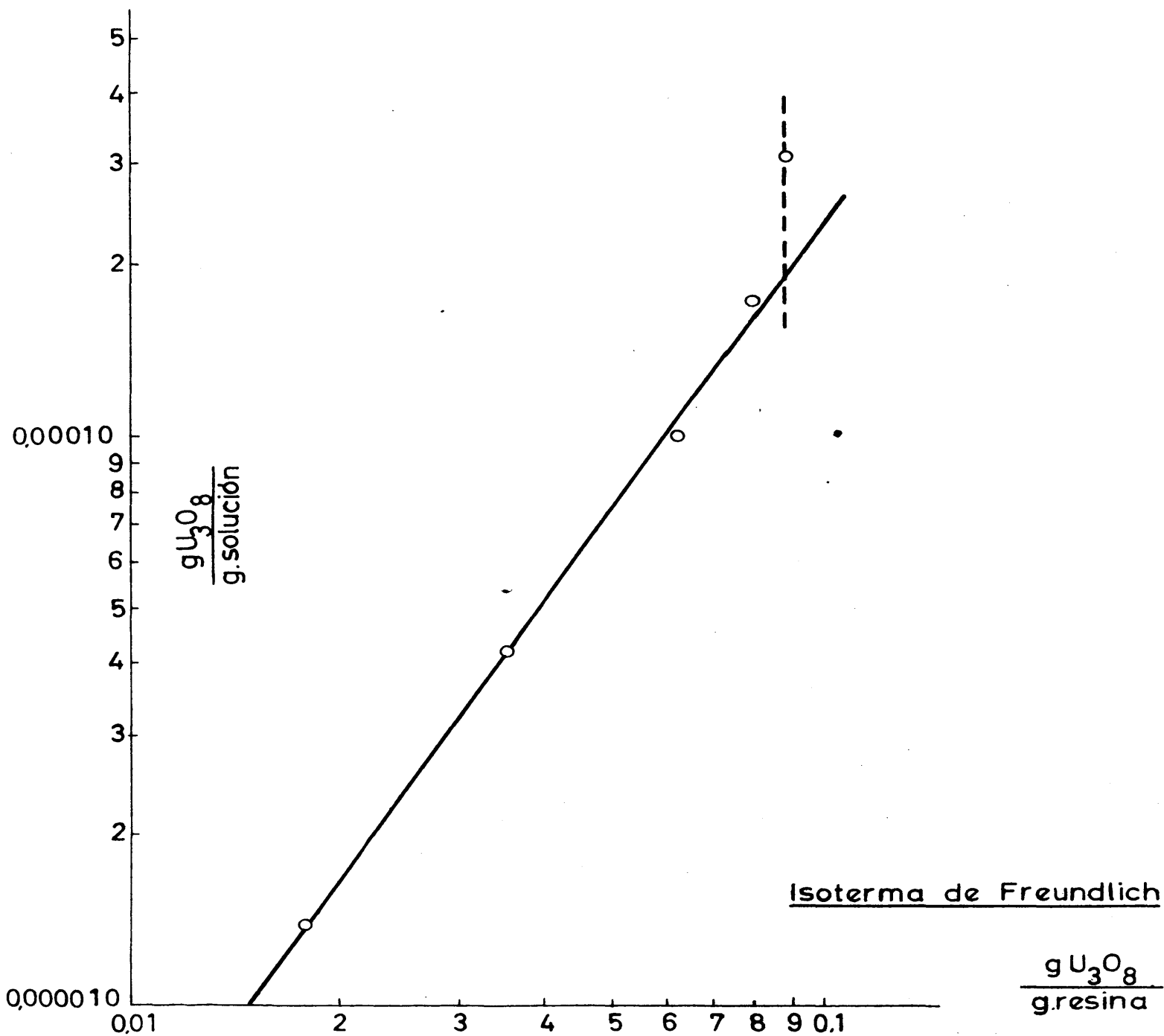
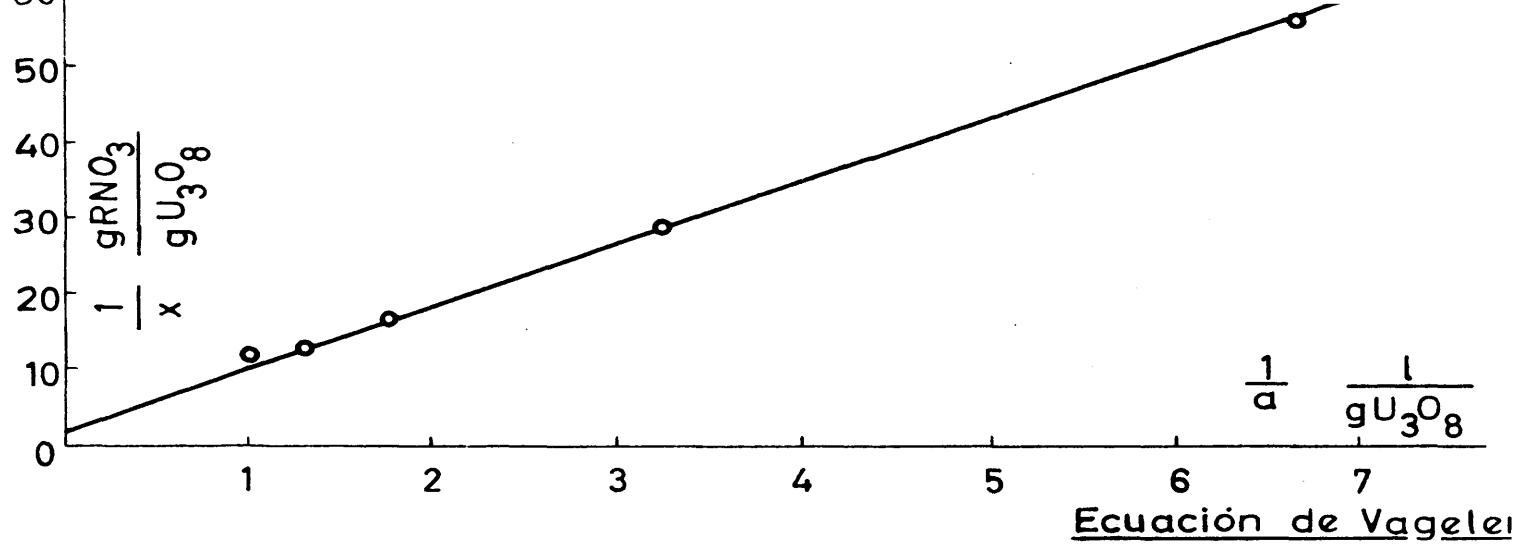
| Solución                              |                           |                                       | Resina      |                               |   |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub> =<br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> --<br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,29                                  | 12,78                     | 0,057                                 | 1,80        | 0,120                         | 87,0                                      |
| 0,29                                  | 13,11                     | 0,120                                 | 1,76        | 0,117                         | 85,0                                      |
| 0,31                                  | 13,43                     | 0,190                                 | 1,80        | 0,118                         | 81,0                                      |
| 0,32                                  | 13,43                     | 0,296                                 | 1,76        | 0,138                         | 90,5                                      |
| 0,32                                  | 15,47                     | 0,400                                 | 1,80        | 0,132                         | 86,8                                      |

TABLA XXV

| S o l u c i ó n                       |                         |                                       | R e s i n a |                            |   |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub><br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,15                                  | 15,25                   | 0,058                                 | 1,80        | 0,063                      | 89,0                                      |
| 0,15                                  | 15,47                   | 0,125                                 | 1,78        | 0,065                      | 92,0                                      |
| 0,14                                  | 14,26                   | 0,210                                 | 1,80        | 0,060                      | 90,0                                      |
| 0,15                                  | 13,85                   | 0,310                                 | 1,83        | 0,064                      | 90,5                                      |
| 0,15                                  | 14,90                   | 0,390                                 | 1,80        | 0,065                      | 90,8                                      |

TABLA XXVI

| S o l u c i ó n   |   |                      | R e s i n a   |                       |
|---|---|----------------------|---|-----------------------|
| Concen.<br>inicial<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l. | Concen.<br>equili.<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l. | $\zeta \pm$          | Concen-<br>equili.<br>g.U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l. | $\zeta \pm$           |
| 0,956   | 0,312   | $2,40 \cdot 10^{-2}$ | 0,087   | $0,242 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,756   | 0,172   | $0,44 \cdot 10^{-2}$ | 0,078   | $0,164 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,554   | 0,099   | $0,81 \cdot 10^{-2}$ | 0,062   | $0,067 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,306   | 0,042   | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | 0,035   | $0,32 \cdot 10^{-2}$  |
| 0,150   | 0,014   | $0,22 \cdot 10^{-2}$ | 0,018   | $0,05 \cdot 10^{-2}$  |



**Fig.11-12**



5.5.4.2. Isoterma de Freundlich.- La representación gráfica de los valores de equilibrio de acuerdo con la ecuación de Freundlich se da en la figura 12. En coordenadas logarítmicas se obtiene una recta bien definida, que responde a la ecuación:

$$Y = 0,0109 X^{1,66}$$

La desviación del punto correspondiente a una concentración en la fase resina de 0,088 g.  $U_3O_8$ /g. resina, solo tiene una explicación y es que en este sistema y para esta concentración se haya alcanzado el límite de validez de aplicación de la isoterma, según se indicó en el estudio del sistema  $HSO_4^- - SO_4^{2-}$ .

5.5.5. Estudio comparativo de los sistemas con disoluciones de  $UO_2^{2+} - SO_4^{2-}$  y  $UO_2^{2+} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-}$ .- La mejor manera de comparar dos sistemas dados para ver la influencia de un ión determinado, es estudiar la marcha de ambos sistemas de los llamados coeficientes de distribución, definidos con anterioridad.

Para este sistema se han calculado a partir de la ecuación de la isoterma los valores de Y correspondientes a unos lados de X analógicos a los empleados en el cálculo de los coeficientes de distribución para el sistema formado con disoluciones de  $UO_2^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  dados en la tabla XX. Los valores así obtenidos se dan en la tabla XXVII.

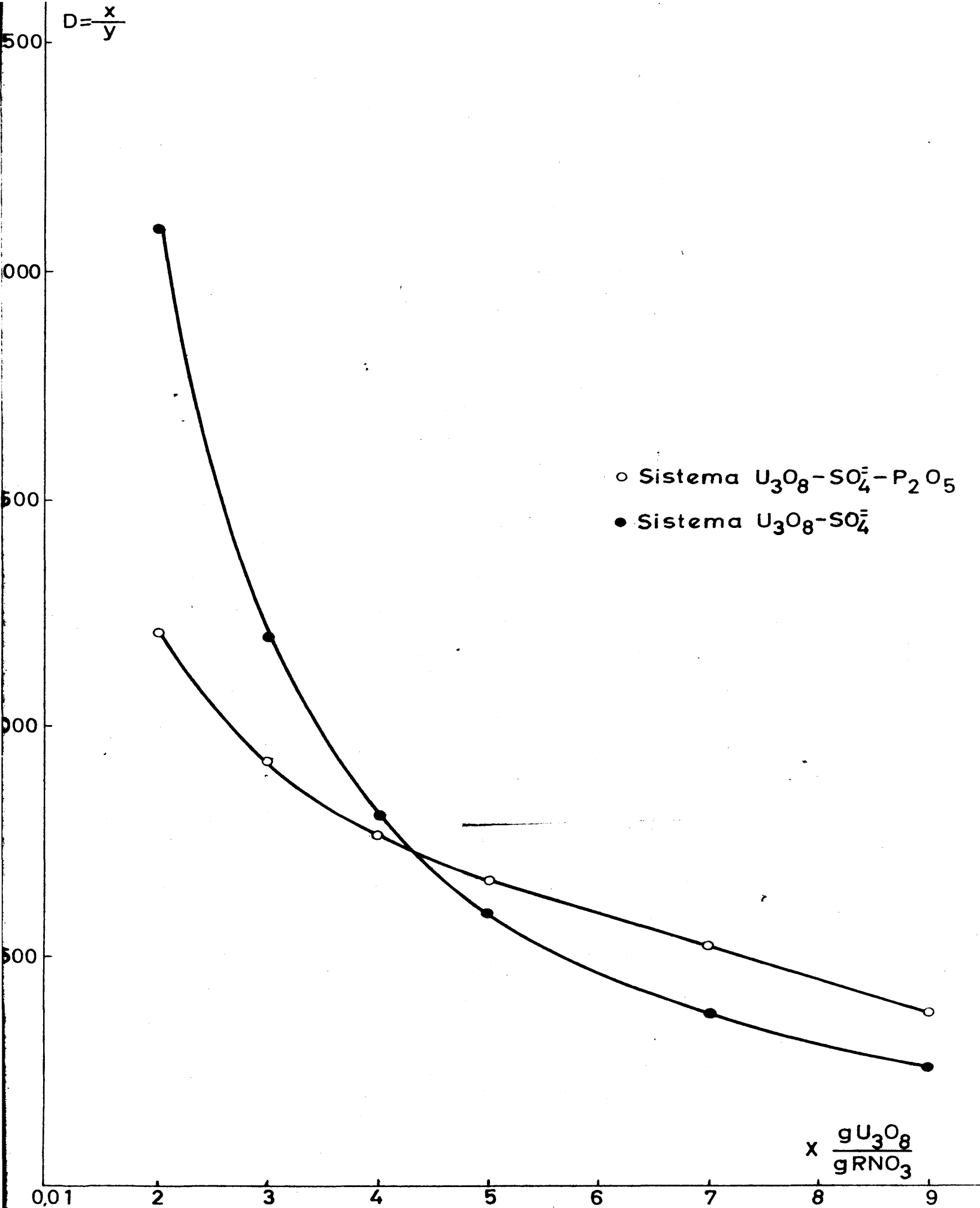
TABLA XXVII

|                     |        |       |       |       |       |       |
|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X (g. $U_3O_8$ /g.) | 0,02   | 0,03  | 0,04  | 0,05  | 0,07  | 0,09  |
| Y (g. $U_3O_8$ /l.) | 0,0165 | 0,032 | 0,052 | 0,075 | 0,132 | 0,240 |
| D (X/Y).            | 1213   | 928   | 770   | 665   | 531   | 375   |

En este sistema no se ha calculado el valor del coeficiente de distribución para  $X = 0,1$  por considerarse que la isoterma a esta concentración de la fase resina no es válida. En la figura 13 se representan las curvas  $D = f(X)$  para los dos sistemas.

Vemos que los coeficientes de distribución de ambos sistemas se igualan para una concentración de la fase solución en equilibrio con la resina de 0,062 g.  $U_3O_8$ /l. que corresponde a una concentración inicial de la misma de 0,348 g.  $U_3O_8$ /l. para el sistema  $U_3O_8 - SO_4^{2-} - PO_4^{3-}$  y de 0,357 g.  $U_3O_8$ /l. para el sistema  $U_3O_8 - SO_4^{2-}$ , valores deducidos de la ecuación de Vageler para ambos sistemas. A partir de este punto y para concentraciones superiores de uranio en la disolución, los coeficientes de distribución del segundo sistema son menores que los del sistema que lleva fosfatos.

Deduciendo a partir de la ecuación de Vageler las concentraciones iniciales de uranio en solución para una concentración dada de la fase resina en el punto de equilibrio, se obtienen para ambos sistemas los valores dados en la tabla XXVIII.



En contra de lo esperado, a partir de una concentración inicial de la disolución de 0,35 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. aproximadamente, la presencia de fosfatos favorece la adsorción de uranio por la resina, siendo mayor la diferencia a medida que aumenta la concentración inicial de la disolución.

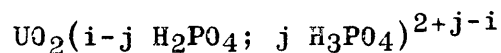
Es sabido que la afinidad de la resina por los complejos de uranio es mayor que por el ión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> presente en disoluciones ácidas de fosfatos, por lo que la adsorción de este ión por la resina nunca alcanza valores altos. Si el fosfato se adsorbiese como tal ión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> sería de esperar que la adsorción de uranio por la resina disminuyera debido a la existencia en la disolución de un nuevo ión capaz de competir por los sitios libres de la resina; este hecho explica perfectamente la menor fijación de uranio por la resina cuando está presente el fosfato, hasta concentraciones de la disolución de 0,35 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. aproximadamente. Si para concentraciones superiores a esta la presencia del fosfato no solo no perjudica la fijación de uranio sino que por el contrario la favorece, refiriéndonos siempre al sistema uranio-sulfato como punto de comparación, hay que suponer que no es el H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> el ión que se adsorbe porque si así fuese siempre serían mayores los coeficientes de distribución para el caso de no estar presente el fosfato.

TABLA XXVIII

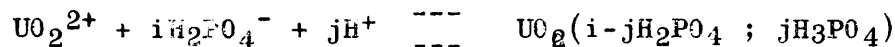
| X<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /g. | Y<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l.<br>(inicial).<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | Y<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l.<br>(inicial).<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> - PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
|---|---|---|
|   |   |   |
| 0,02                                      | 0,164   | 0,167   |
| 0,03                                      | 0,256   | 0,255   |
| 0,04                                      | 0,358   | 0,348   |
| 0,05                                      | 0,470   | 0,445   |
| 0,07                                      | 0,730   | 0,650   |
| 0,09                                      | 1,060   | 0,880   |

Si la capacidad de la resina para el uranio aumenta a partir de este punto, aunque el aumento no sea muy elevado hay que suponer que el fosfato adsorbido está complejoado con el uranio, con lo que si será posible un aumento en la capacidad de la resina respecto al sistema uranio-sulfato.

Y. Marcus (59) ha realizado estudios sobre el sistema uranilo-fosfato, determinando la constante de formación de sales complejas en este sistema, el cual era casi totalmente desconocido hasta época reciente. Puesto que en soluciones ácidas de fosfato el ión presente es el H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, la especie iónica formada con el uranio será de la forma:



formada de acuerdo con la reacción:

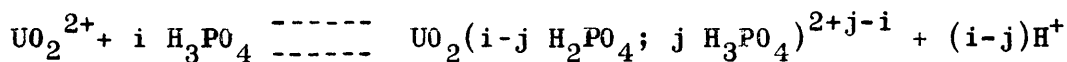


con una constante de formación:

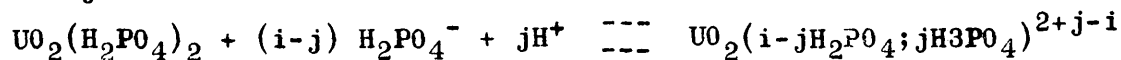
$$\beta_{ij} = \frac{[UO_2(i-j H_2PO_4; j H_3PO_4)]}{(UO_2)^i (H_2PO_4)^j (H^+)^j}$$

Esta es una constante mixta de formación en la que las especies iónicas conteniendo uranio se expresan en términos de concentración y para los iones hidrógeno y ligando se emplean actividades. Las constantes de formación para todos los complejos conteniendo uranio y fosfato son las dadas en la tabla XXIX.

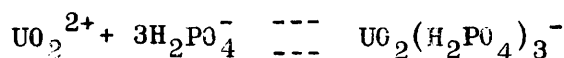
$\beta'_{ij}$  es la constante de formación para la reacción:



y  $K_{ij}$  es la constante de formación para la reacción:



De todos estos posibles complejos, el unico capaz de fijarse sobre una resina como la Zerolit FF fuertemente básica, es el  $UO_2(H_2PO_4)_3^-$  formado de acuerdo con la reacción:



ya que la constante de formación de esta reacción es mucho mas elevada que la correspondiente a los otros dos posibles mecanismos.

En un sistema en que la concentración de fosfatos es mucho menor que la de sulfatos, si la concentración en uranio de la disolución es baja se formarán preferentemente los complejos aniónicos con sulfato estando desplazado el equilibrio en dicho sentido. Los complejos anionicos son intervencion del fosfato podrian formarse a partir del  $UO_2^{2+}$  libre presente en la disolución. Segun las constantes de formación dadas por Ahrland la concentración de ión uranilo libre en disoluciones de bajo contenido en uranio es practicamente despreciable, pero aumenta considerablemente al hacerlo el  $U_3O_8$  presente en la disolución. Asi para un sistema con un contenido total en sulfatos aproximadamente como es el aquí estudiado, el ión uranilo libre para una concentración total de 1 g.  $U_3O_8$ /l., es  $2 \cdot 10^{-4}$  moles/l., mientras que para una solución con un contenido total en uranio de 0,55 g.  $U_3O_8$ /l. es de  $8 \cdot 10^{-5}$  moles/litro aproximadamente. Será por tanto mucho mas facil la formación de un complejo anionico con fosfato como ligando a medida que aumente la concentración de uranio de la disolución. Podiera ser que a bajas concentraciones el fosfato se fijase sobre la resina como ión  $H_2PO_4^-$ , siendo esta la unica especie iónica que compete con los complejos aniónicos con sulfato como ligando, por no haber la suficiente cantidad de ión uranilo libre para formar el complejo en cantidades apreciables, por lo que en este caso es logico que la adsorción de uranio sea mayor en un sistema exento de fosfatos. Pero puede llegarse a un valor tal de la concentración de uranio, que el fosfato ya no se encuentre al estado

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , sino en forma de complejo adsorbible por la resina.

En este caso desaparece la competencia del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  por la resina y aparece la del complejo uranio-fosfato, pero esta competencia en vez de perjudicar la adsorción de uranio la favorece, puesto que mientras el complejo uranio fosfatos necesita 4 miliequivalentes de nitrato para efectuar el intercambio, para la misma cantidad de uranio adsorbida, el de fosfato solo necesita un miliequivalente de nitrato, con lo que la capacidad de la resina para uranio es factible de aumentar para la misma cantidad de nitrato presente en la misma en el equilibrio.

La fijación del fosfato complejoado con el uranio está de acuerdo con el aumento observado en la variación de la concentración de la disolución para fosfato antes y después de alcanzado el equilibrio a medida que aumenta la concentración de uranio en la misma.

Tenemos otros hechos que pueden aclarar esta suposición; consideremos por separado una disolución en la que tan solo estuviesen presentes los iones  $\text{UO}_2^{++}$  y  $\text{SO}_4^{--}$  y otra en la que hubiese  $\text{UO}_2^{++} - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Si calculamos la actividad del soluto en ambos tipos de soluciones a partir de la reacción:

$$a_s(m) = (m^+ - \gamma_{\pm})^{\nu}$$

donde:

$a_s(m)$  = actividad del soluto en la escala molal.

$m_{\pm}$  = molalidad media de la disolución definida por:

$$m_{\pm}^{\nu} = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) m$$

$\gamma_{\pm}$  = coeficiente de actividad medio en esta escala, definido por:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}$$

$\nu$  = número total de moles de iones formados de 1 mol de electrolito,

encontramos para el caso del ión  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$  el valor

$$a_{s(m)} = 16 m^5 \gamma_s \gamma_H^4$$

y para el  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ :

$$a_{p(m)} = m^2 \gamma_P \gamma_H$$

En soluciones puras y a igualdad de concentraciones ( $m_s = m_p$ ,

$m_H = m_H$ ), la relación entre las actividades de ambas especies iónicas será:

$$\frac{a_{s(m)}}{a_{p(m)}} = \frac{16 m^3 \gamma_S \gamma_{H^3}}{\gamma_P}$$

Las molalidades que tenemos en la práctica son pequeñísimas, del orden de  $10^{-3}$ , con lo que puesto que  $\gamma \ll 1$ ,  $a_{s(m)}$  es proporcional a

$$a_{s(m)} \cdot 10^{-27} \cdot \frac{\gamma_S \gamma_{H^3}}{\gamma_P}$$

Aun en el caso mas favorable de que  $\gamma_H = 1$ , para que el complejo sulfato tuviese mas actividad que el fosfato, seria necesario que  $\gamma_P = \gamma_S / 10^{-27}$ , cosa bastante improbable. En consecuencia a igualdad de concentraciones, el complejo de fosfato tiene mayor actividad que el de sulfato.

Sabido es que en la primera etapa de cambio el proceso que lo rige es la difusión de los iones hacia la partícula cambiadora. Dada la naturaleza de ambos complejos, el coeficiente de difusión basado en la ley de Einstein-Stokes es el mismo para ambos iones por ser función del radio molecular que en este caso debe de ser practicamente el mismo.

Por tanto, desde este punto de vista el complejo fosfato se adsorberia preferentemente sobre la resina, siempre y cuando las concentraciones de ambos fuesen las mismas. Pero queda la incognita de en que proporción se encuentran ambos complejos en la solución.

Del estudio de las constantes de formación dadas por Abrland para el complejo sulfato y por Marcus para el fosfato, se ve que la del primero es superior, por tanto, es logico que a bajas concentraciones de uranio sea el complejo sulfato el que predominase. Pero al aumentar la proporción de (sulfato el q)  $UO_2^{++}$  libre puede formarse el complejo fosfato, y si su formación es posible, compete favorablemente con el complejo sulfato para su fijación en la resina segun hemos visto.

Esta formación de un complejo aniónico de uranio-fosfato puede explicar igualmente porqué para una concentración dada de  $U_3O_8$  en la disolución no disminuye la fijación del mismo por la resina a medida que aumenta la concentración de fosfatos de la disolución, ya que en este caso, a bajas concentraciones de fosfatos no se formaria el complejo o se formaria en menos proporción que cuando hay más fosfato presente, por lo que al aumentar la concentración de este aunque puede haber más competencia por la resina tambien es posible una mayor fijación de parte del fosfato en forma compleja, con lo que ambos efectos quedan en parte compensados, fijandose en el primer caso tan solo el  $UO_2(H_2PO_4)^{3-}$ .

En resumen: para concentraciones superiores a 0,35 g.  $U_3O_8/l$ . la presencia de fosfatos en la disolución favorece la adsorción de uranio, siendo probable que el aumento observado en la capacidad de la resina

para uranio sea debido a la fijación de un complejo del tipo  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3^-$ .

## 5.6. Equilibrios de cambio de ión en sistemas formados por resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas sulfúricas de $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Fe}^{3+}$ .

5.6.1. Consideraciones generales.- El hierro férrico es otro de los iones que con mas fuerza compete con el uranio para su fijación sobre la resina. Los iones férricos forman con los iones sulfato un complejo de tipo parecido al formado por el uranio; su formula exacta no es conocida, pero se cree que es del tipo  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  ó  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2^-$ , o bien una combinación de los dos anteriores  $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_4^{3-}$  (60).

Si la concentración de hierro en la disolución es equivalente a la de sulfato de uranilo, este complejo no puede competir con el de uranio para su fijación sobre la resina. Sin embargo, en disoluciones ácidas de ataque, la relacion molar Fe/U es a menudo de 50:1, y bajo estas condiciones se adsorben cantidades apreciables del complejo férrico. La cantidad adsorbida en el equilibrio depende de los siguientes factores:

- a) relacion molar Fe/U y concentración de Fe en la disolución.
- b) pH de la disolución. A bajos valores del pH la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  es menor.
- c) Naturaleza de la resina. Al aumentar el % de reticulación disminuye la afinidad de la misma por el complejo férrico. Tambien depende la selectividad de la naturaleza de los grupos amino.

En estos ensayos no se han variado los dos últimos factores, por haberse fijado previamente el tipo de resina y el pH de las disoluciones que en todos los casos se mantiene constante e igual a 1,8. Aunque a mas bajos valores del pH disminuye la fijación de hierro por la resina, tambien disminuye la de uranio debido principalmente a la competencia existente con el ión bisulfato.

Asi pues, la única variable a estudiar es la relación molar FE/U en disolución y la influencia de las concentraciones relativas de ambos. Puesto que ya se ha visto el limite de influencia del sulfato presente en la disolucion, al igual que en el estudio del sistema uranio-sulfato-fosfato, la concentración de sulfato se ha mantenido constante con un valor de 15 g/l. aproximadamente en todos los ensayos.

5.6.2. Consideraciones experimentales.- La concentración de uranio se ha ajustado a 1, 0,75, 0,55, 0,35 y 0,15 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l. y por cada concentración de uranio la de hierro añadido como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se ha ajustado a 0,1, 0,5, 1, 2, 3 y 4 g.  $\text{Fe}^{3+}$ /l. con lo que se cubre un intervalo en la relación molar Fe/U de 0,5 a 135 aproximadamente.

En todos los ensayos la temperatura se ha mantenido constante e igual a 20°C.

5.6.3. Resultados experimentales.- Al igual que en el estudio de los anteriores sistemas, la relación solución/resina fué de 50:1. Los

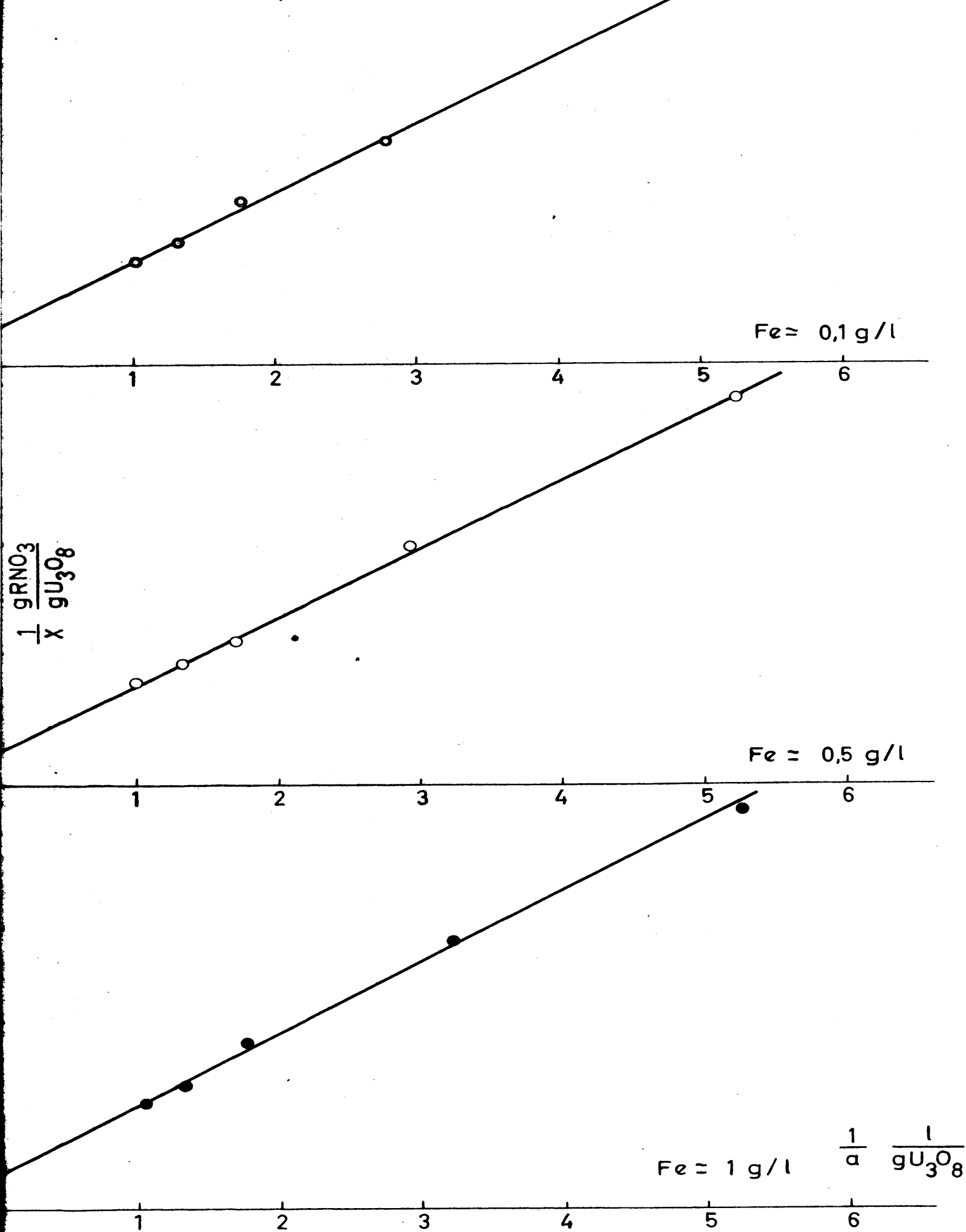


Fig.14



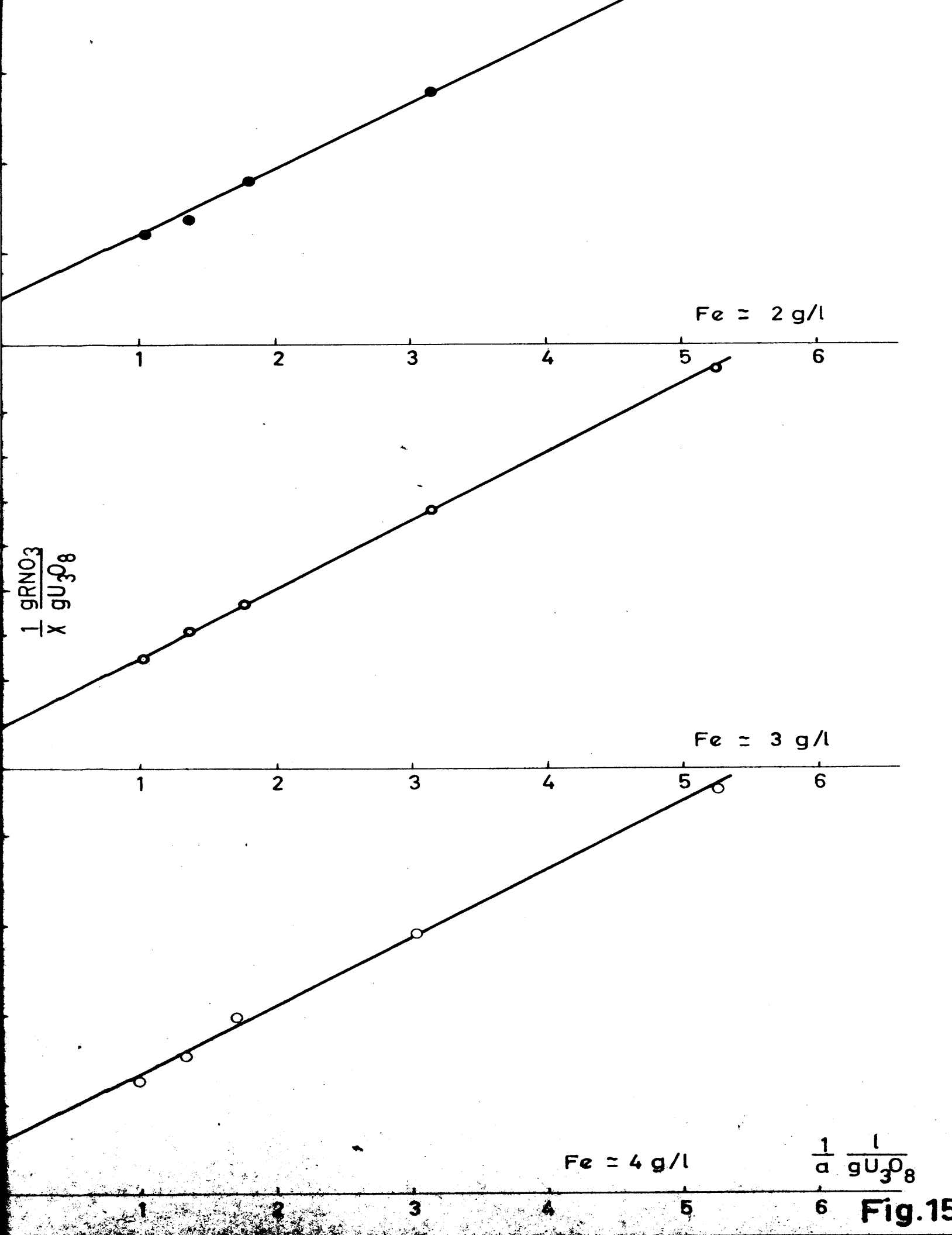


Fig.15

resultados obtenidos se indican en las tablas XEX a XXXV.

Segun puede observarse, la influencia de la concentración de hierro no se manifiesta hasta concentraciones del mismo de 1 g./l. independientemente de la relación Fe/U en la disolución. Para las disoluciones de 0,1 y 0,5 g.  $\text{Fe}^{3+}$ /l. la carga de la resina respecto a  $\text{U}_3\text{O}_8$  es aproximadamente la misma dependiendo tan solo de la concentración de uranio de la disolución. En ningún caso se ha llegado a saturar el 50% de la capacidad de la resina respecto a uranio, siendo el mayor valor obtenido del 37,5% para la disolución cuya concentración inicial era de 1 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l., valor analogo al obtenido cuando se encontraba presente el ión sulfato. El % de uranio fijado por la resina aumenta considerablemente al disminuir la concentración inicial de la disolución inicial, y para una misma concentración de uranio disminuye al aumentar el  $\text{Fe}^{3+}$  presente en la disolución.

5.6.4. Representación del equilibrio.- En este sistema no es posible, al igual que en los anteriores, dar los valores de equilibrio para distintas concentraciones de hierro por un valor medio, ya que es bien clara la influencia que la misma ejerce en la posición del punto de equilibrio. Por ello las relaciones de equilibrio se han deducido para cada concentración constante de hierro, en todo el intervalo de concentraciones de uranio bajo estudio.

También se ha intentado en este caso la aplicación de las ecuaciones empíricas de Vageler y Freundlich, correlacionando así las concentraciones iniciales y de equilibrio en ambas fases. Los cálculos de las mismas se han realizado a partir de los datos de equilibrio dados en las anteriores tablas.

5.6.4.1. Ecuaciones de Vageler.- La representación gráfica de las mismas se da en las figuras 14 y 15. Las ecuaciones de las distintas rectas así obtenidas vienen dadas por las siguientes expresiones:

5.6.4.1.1. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 0,1$  g/l.-

$$X = \frac{0,275 a}{1,98 + a}$$

5.6.4.1.2. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 0,5$  g/l.-

$$X = \frac{0,275 a}{2,00 + a}$$

5.6.4.1.3. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 1$  g/l.-

$$X = \frac{0,275 a}{2,10 + a}$$

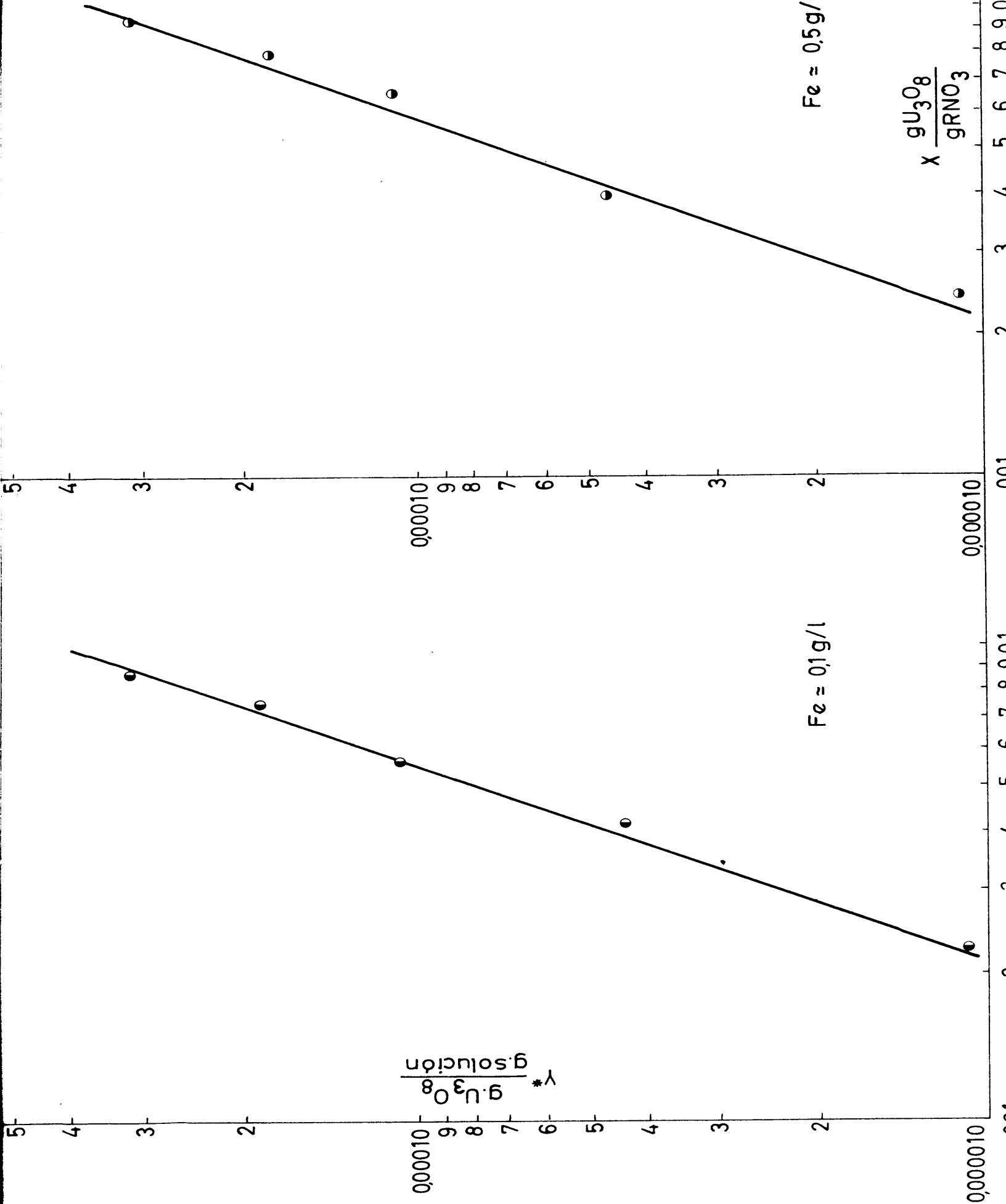


Fig.16

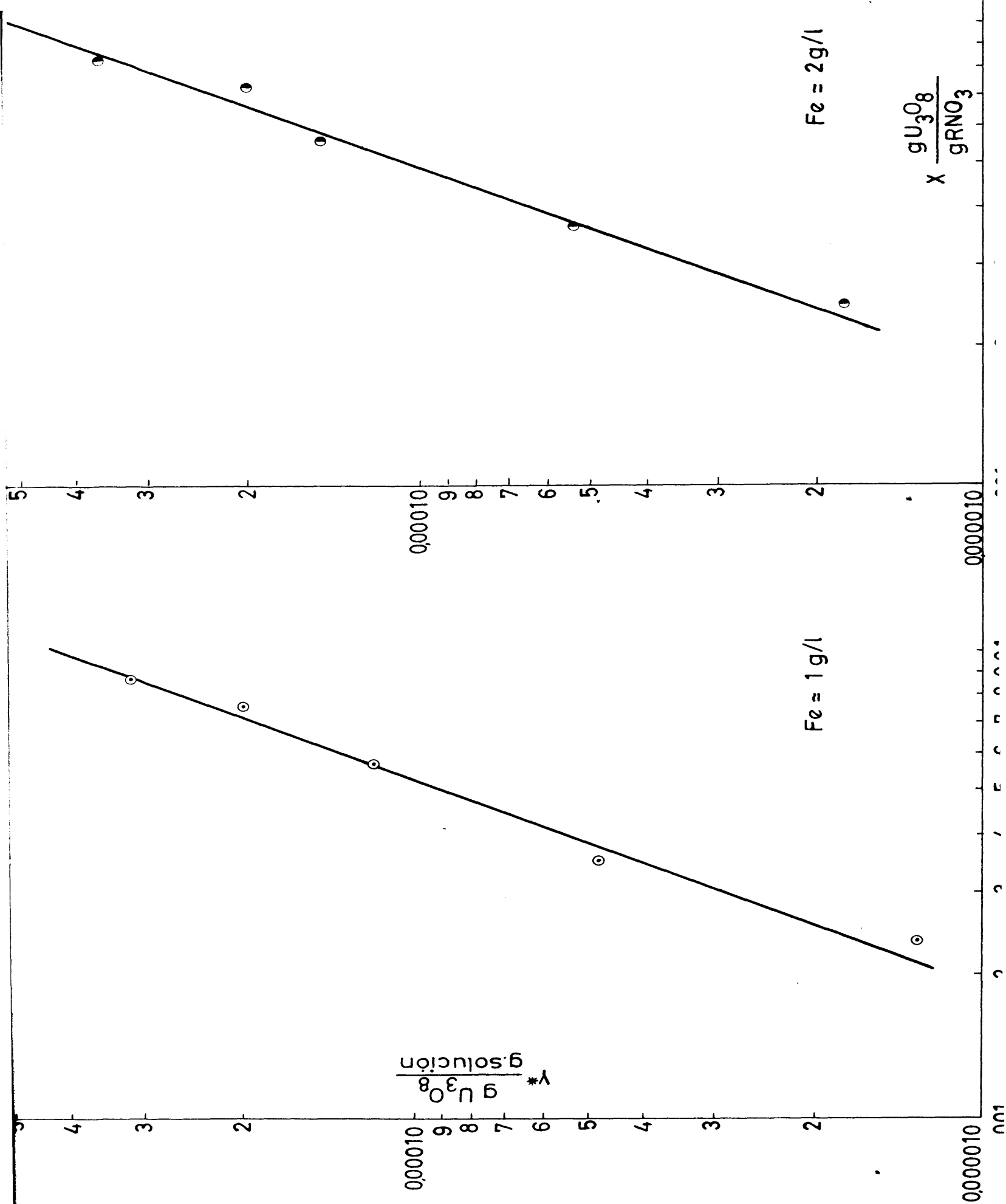


Fig.17

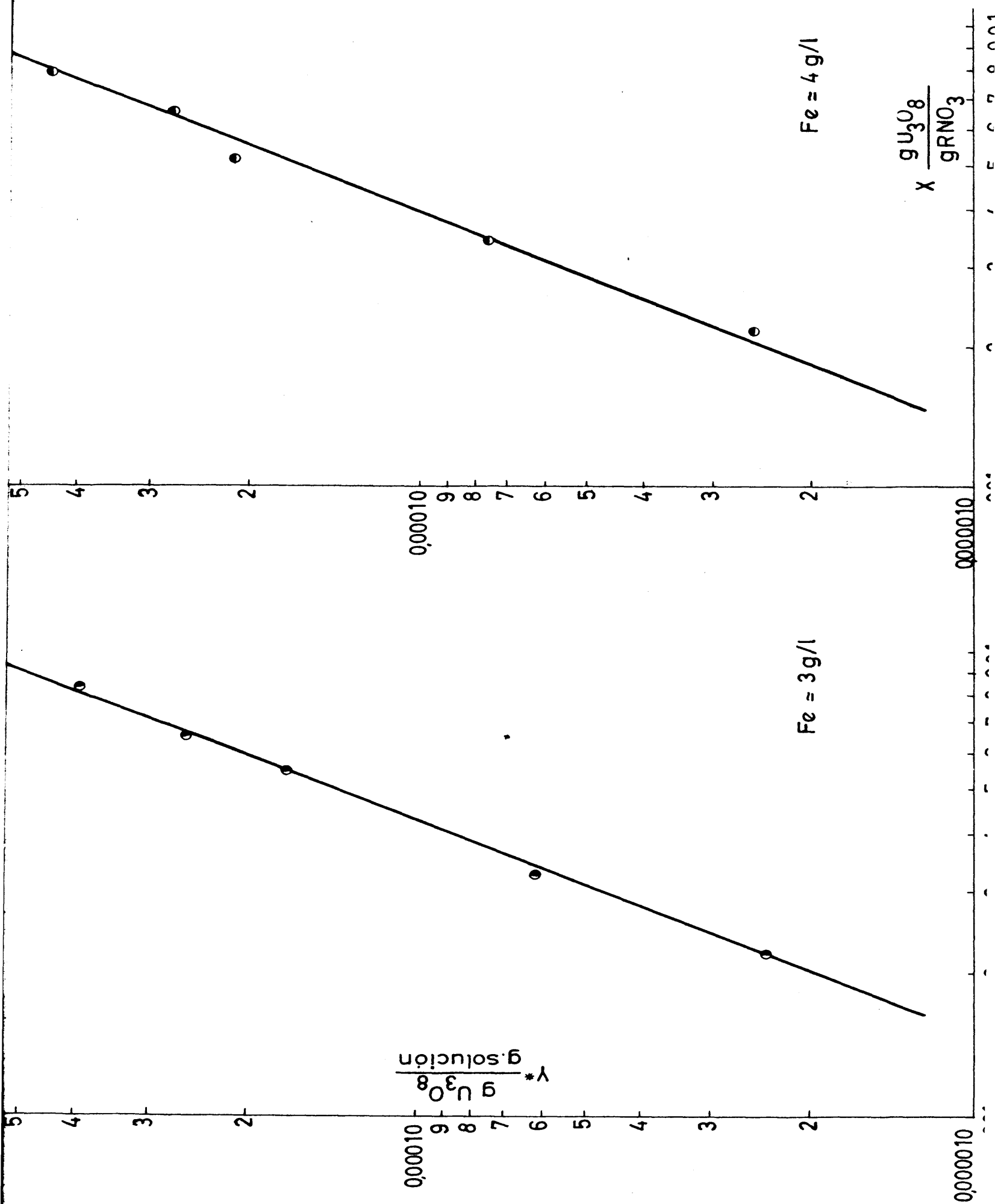


Fig.18

5.6.4.1.4. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 2 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,22 \text{ a}}{1,61 + a}$$

5.6.4.1.5. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 3 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,22 \text{ a}}{1,71 + a}$$

5.6.4.1.6. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 4 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,166 \text{ a}}{1,27 + a}$$

En todas estas expresiones X viene dado en g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g.}$  resina en forma nitrato y a en g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$  de disolución inicial.

5.6.4.2. Isotermas de Freundlich.-

5.6.4.2.1. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 0,1 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,097 X^{2,38}$$

5.6.4.2.2. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 0,5 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,0895 X^{2,36}$$

5.6.4.2.3. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 1 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,099 X^{2,33}$$

5.6.4.2.4. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 2 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,099 X^{2,28}$$

5.6.4.2.5. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 3 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,096 X^{2,18}$$

5.6.4.2.6. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \simeq 4 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,095 X^{2,13}$$

En todas estas expresiones Y viene dado en g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ml.}$  y X en g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g.}$  resina en forma nitrato. La representación gráfica de las mismas se da en las figuras 16, 17 y 18.

5.6.5. Discusión de los resultados.- Si comparamos las distintas expresiones de equilibrio obtenidas experimentalmente, es fácil obser-

var que para concentraciones en hierro de la disolución menores que 1 g/l. no hay prácticamente diferencias entre ellas. Las mayores diferencias corresponden al paso de 1 a 2 g. Fe/l.; las isotermas resultan rectas prácticamente paralelas dentro del intervalo de concentraciones a que se suele trabajar en la práctica. Es curioso observar que casi todas ellas tienen la misma ordenada en el origen lo que demuestra la poca influencia del hierro cuando la concentración de uranio de la disolución es elevada (altas cargas de la resina). La interpolación de datos de equilibrio para concentraciones intermedias de hierro resulta fácil dadas las características indicadas.

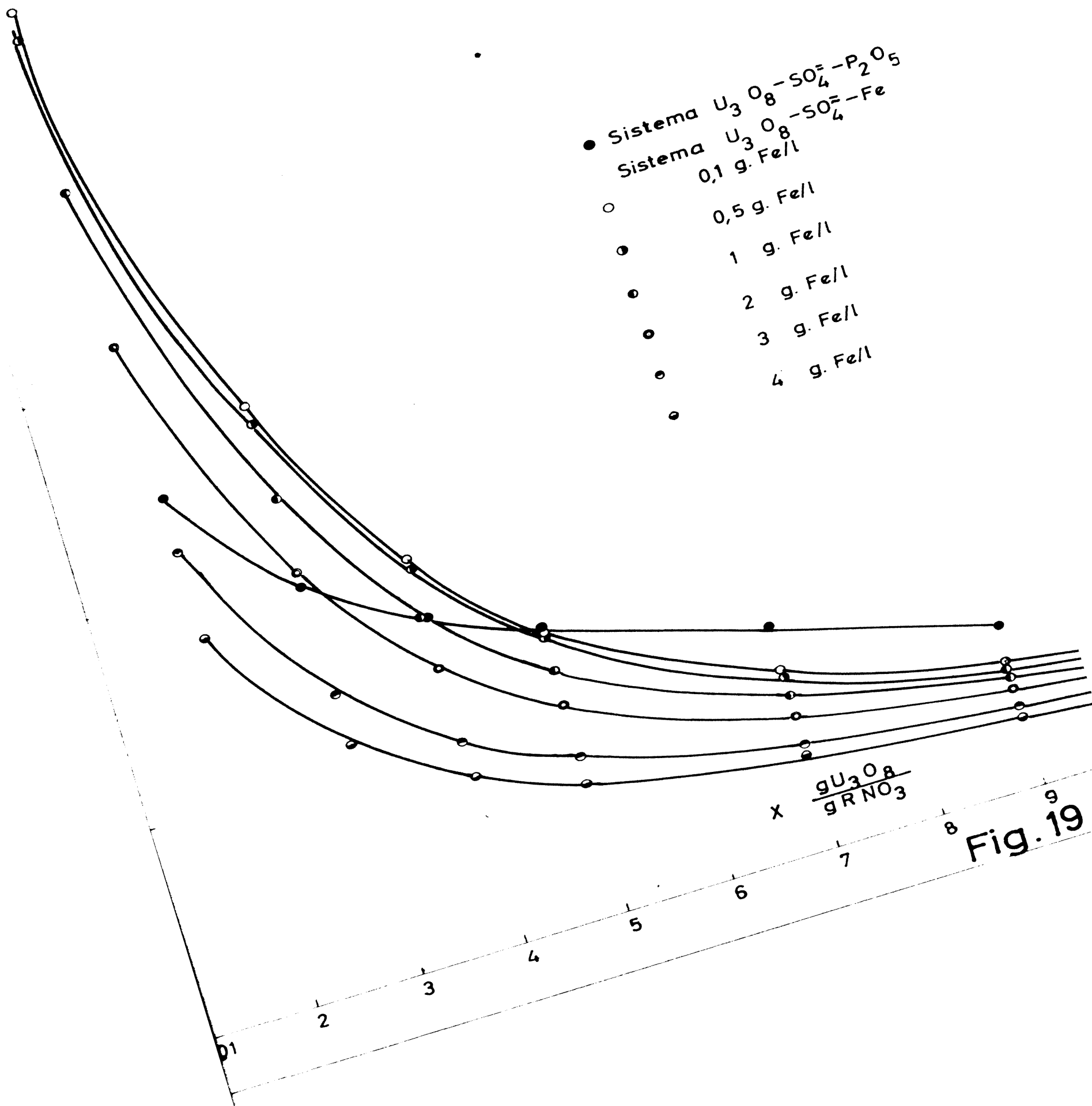
La adsorción de uranio por la resina no depende tan solo de la relación Fe/U, sino de las concentraciones relativas de cada uno de la disolución; para una concentración fija de uranio, la adsorción disminuye a medida que aumenta el valor de esta relación. Esta disminución en la capacidad de la resina para uranio se manifiesta de una manera mas brusca cuanto mayor es la concentración de uranio en la disolución.

En todos los casos se encuentra una marcada tendencia a disminuir la concentración de uranio en la resina con el aumento de la relación Fe/U en la disolución. Sin embargo, esta disminución es menor a medida que disminuye la concentración de uranio en la disolución original. Este hecho puede ser explicado de una manera lógica. Por un lado, al disminuir la concentración de uranio en la disolución, para una misma relación molar Fe/U, la cantidad de hierro presente será considerablemente menor, existiendo por tanto en solución menos iones capaces de competir con el uranio por los sitios libres de la resina. De otra parte, al haber menos uranio en solución, aunque este muestra mucha mas afinidad que el complejo férrico por la resina, la proporción de sitios libres en la misma es mas elevada, lo que permite una mayor fijación relativa de hierro sin que por ello se vea afectada la de uranio. Es por esto por lo que el efecto de un aumento de la relación Fe/U en solución es menor a medida que disminuye la concentración de uranio en la misma.

Si se realiza el calculo de la disminución de la capacidad de la resina para uranio a medida que aumenta la relación Fe/U de la disolución, para concentraciones constantes de uranio, respecto a la capacidad de la misma para uranio en el sistema sulfato uranio, se encuentra que el limite de esta relación para el que comienza a hacerse apreciable la disminución de la capacidad depende de la concentración de uranio en la disolución, siendo tanto mas bajo este limite cuanto menor es la concentración de uranio en la solución. El descenso en la capacidad a concentración constante de uranio al variar la relación Fe/U, es mucho menor mientras mas baja es la concentración de uranio en la disolución, llegando a alcanzar valores del 35% para concentraciones de 0,15 g.  $U_3O_8$ /l.

5.6.6. Comparación de la influencia del Fe respecto al  $SO_4^{=}$  y  $PO_4^{3-}$ ..- El estudio comparativo se ha realizado al igual que en los casos anteriores a través de los coeficientes de distribución, calculados a partir de las ecuaciones de las isotermas para valores fijos de X. Los coeficientes de distribución se dan en la tabla XXXVI. Los corres-

$$D = \frac{x}{y}$$





pondientes a concentraciones de Fe igual a 0,1-0,5 g./l. son prácticamente iguales, indicando la escasa influencia del hierro a estas concentraciones. El valor de los coeficientes de distribución se aproxima a medida que disminuye la concentración de uranio en la disolución.

Para concentraciones de hierro inferiores a 0,5 g/l. los coeficientes de distribución tienen prácticamente mismo valor que para el sistema  $U_3O_8 - SO_4^{2-}$ , indicando que el hierro no tiene efecto desfavorable en la adsorción de uranio a estas concentraciones. Esta no se nota hasta concentraciones de 1 g. Fe/l. valor que para el coeficiente de distribución disminuye considerablemente respecto a los otros sistemas.

Comparadas la influencia del Fe y del fosfato se encuentra que hay un límite por debajo del cual el fosfato perjudica más la adsorción de uranio que el hierro. Gráficamente se observa bien este límite de influencia, que depende en cada caso de la concentración de hierro y uranio en la disolución. En la figura 19 se dan los coeficientes de distribución para ambos sistemas.

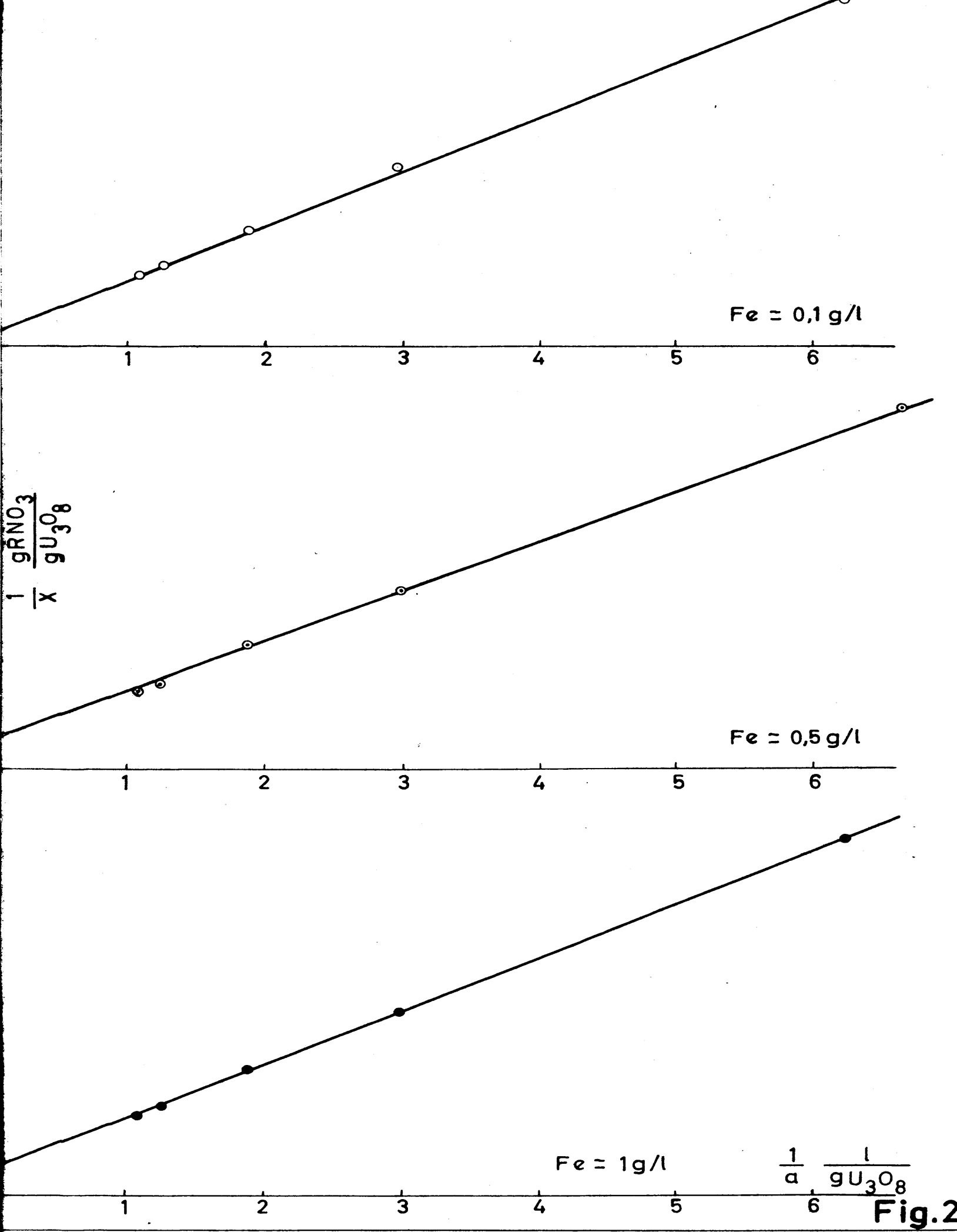
Para concentraciones de la disolución en equilibrio inferiores a 0,032 g.  $U_3O_8$ /l., que corresponde a una concentración inicial de 0,255 g.  $U_3O_8$ /l. para el sistema  $SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - U_3O_8$ , la influencia del fosfato es superior a la del hierro a concentraciones de 0,1-2 g. Fe/l. La afinidad de la resina por el complejo férrico respecto al fosfato va variando a medida que aumenta la concentración de uranio en solución. A partir de una concentración de uranio inicial de la misma de 0,44 g/l. aproximadamente, el fosfato perjudica menos la adsorción de uranio que el hierro, independientemente de la concentración de este último. Este efecto desfavorable no quiere decir que la resina tenga mas afinidad por el hierro en estas condiciones, ya que precisamente a estas concentraciones era cuando se notaba la influencia favorable del fosfato en la fijación de uranio, debida probablemente a la fijación del mismo complejo con el uranio.

#### 5.7. Equilibrios de cambio de ión en sistemas formados por resina Zerolit FF - Disoluciones ácidas sulfúricas de $UO_2^{2+} - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - Fe^{3+}$ .

5.7.1. Consideraciones generales.- En las soluciones procedentes de la lixiviación ácida sulfúrica de minerales españoles de uranio obtenidas para la recuperación del mismo por concentración por medio de resinas cambiadoras aniónicas los iones extraídos que se encuentran en mas alta concentración son sulfato, bisulfato, fosfato y hierro férrico.

Anteriormente hemos visto la influencia de cada uno de estos iones por separado en la adsorción de uranio, así como los límites de concentraciones a los que se muestra el efecto favorable o desfavorable en la misma. Se estudia ahora el sistema en el que los cuatro iones se encuentran presentes simultáneamente.

En estos ensayos las concentraciones de iones sulfato y fosfato



**Fig.2**

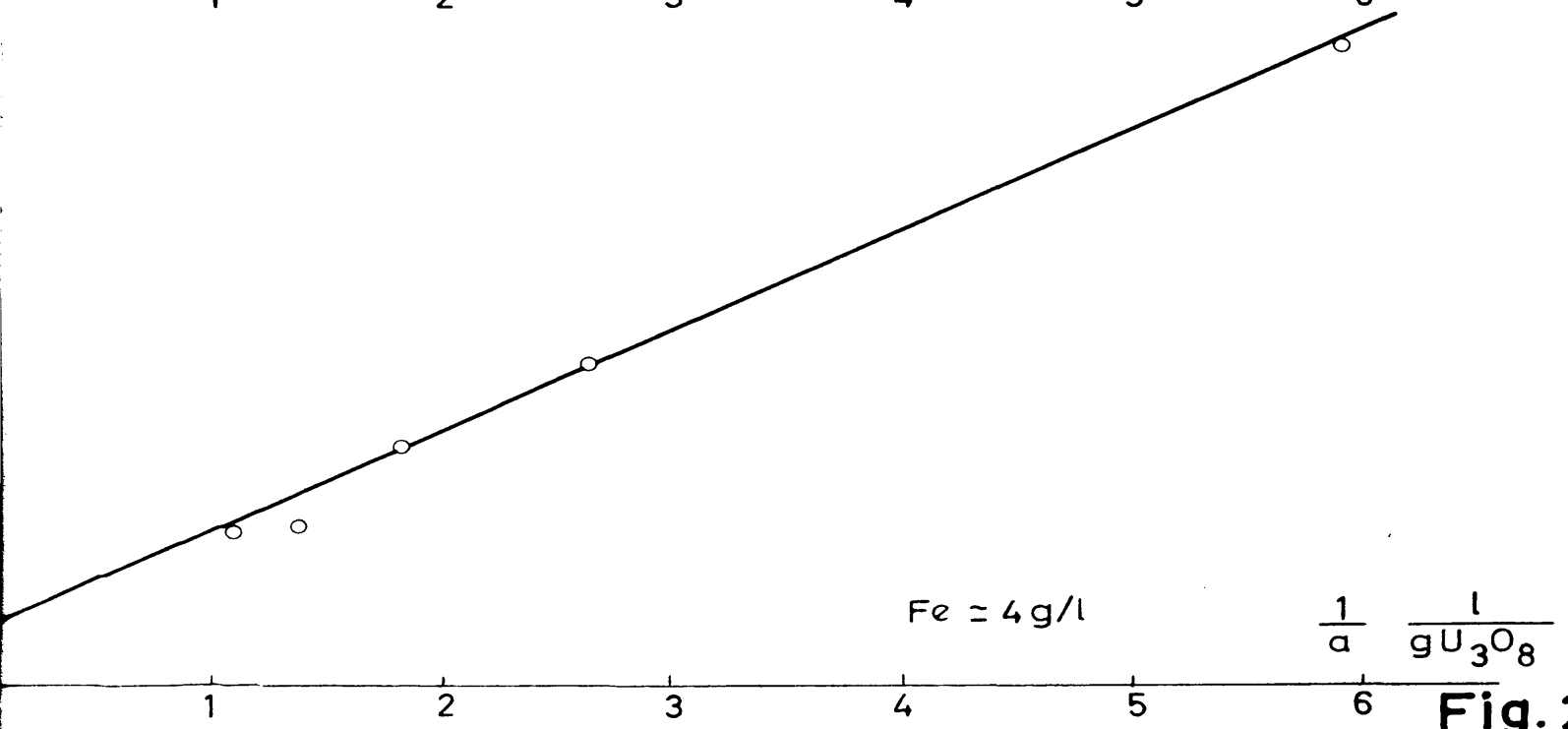
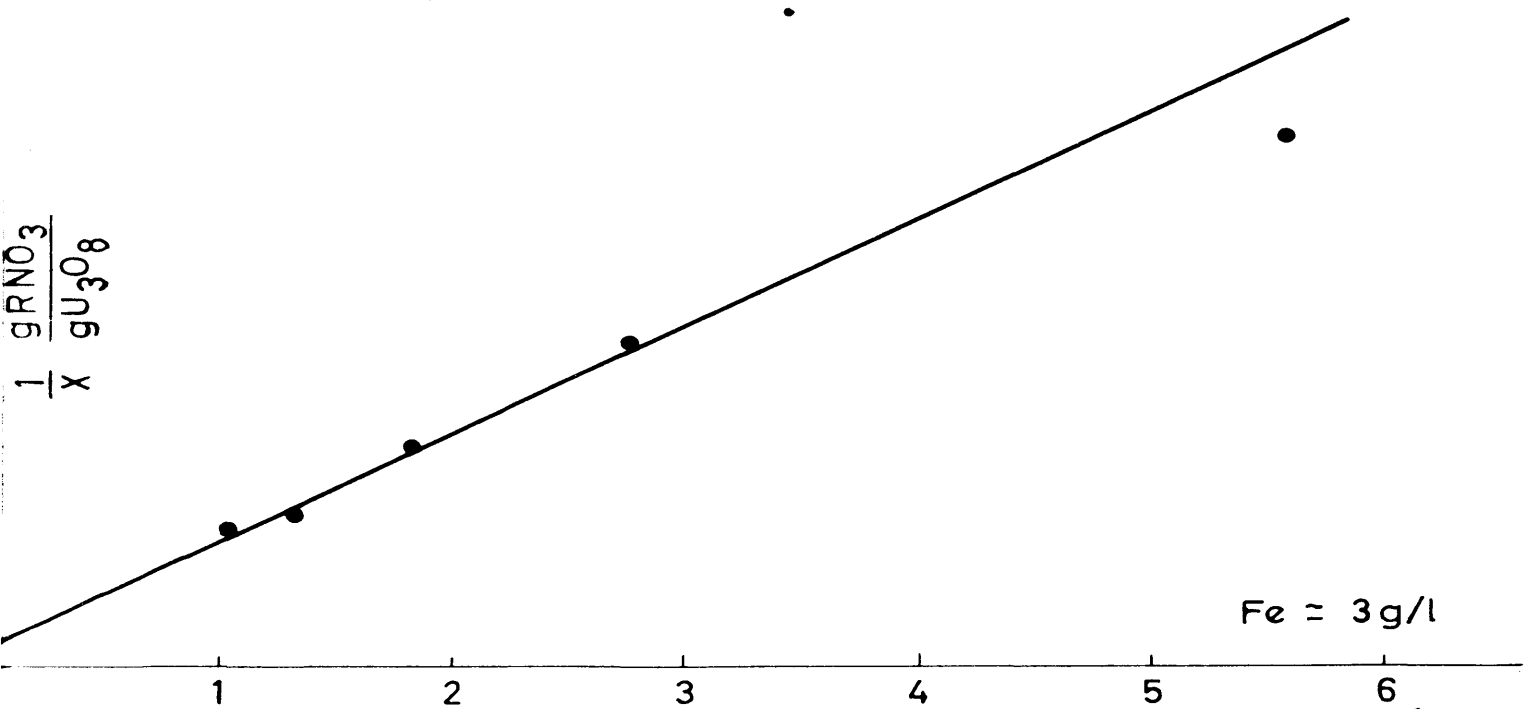
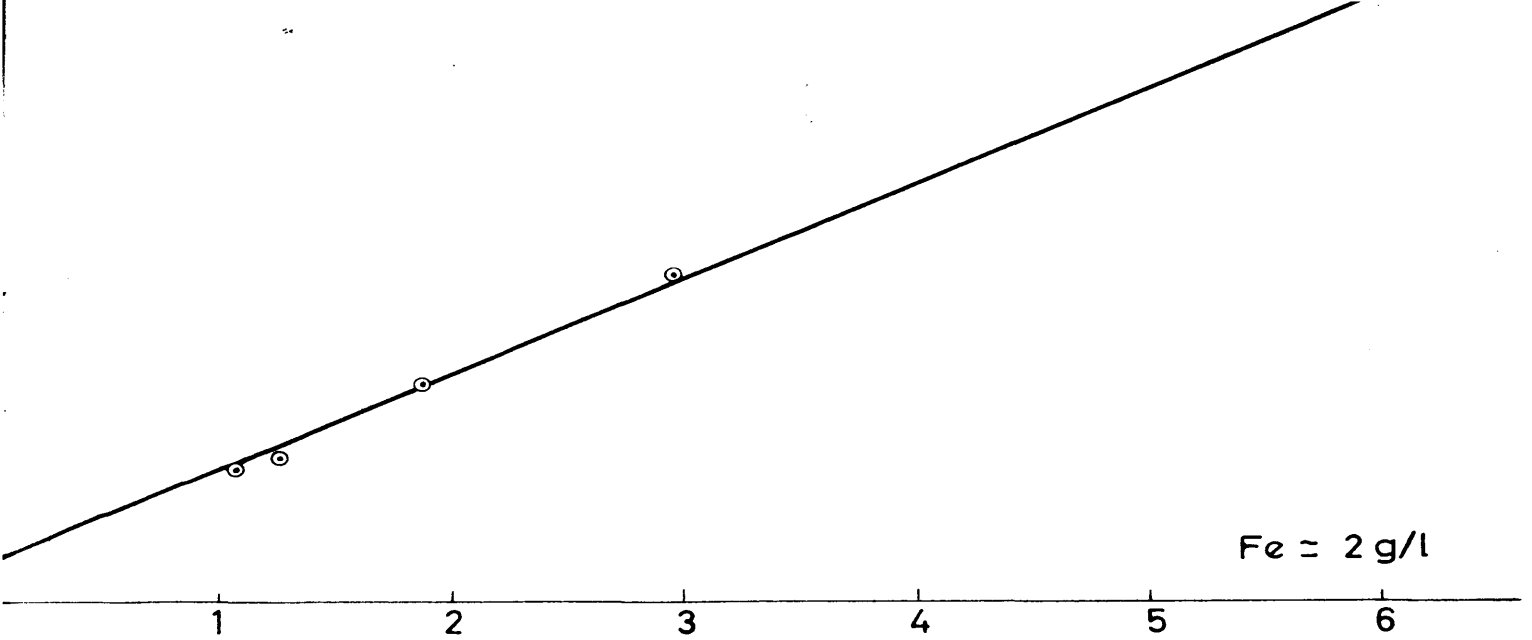


Fig. 2'

se han mantenido constantes dado que se ha comprobado previamente la escasa o nula influencia de los mismos dentro de los límites de concentraciones a que normalmente se tratan en la práctica. Como valores medios para ambas concentraciones se han tomado los de 15 g.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l.}$  y 0,20 g.  $\text{FeO}_5/\text{l.}$

Aunque el hierro no muestra un efecto desfavorable hasta concentraciones superiores a 0,5 g/l., los sistemas estudiados han sido los correspondientes a concentraciones de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, y 4 g. Fe/l. dado que puede haber posibles interacciones entre este ión y todos los demás presentes en la disolución.

En todas las experiencias el pH se mantuvo constante e igual a 1,8 y la temperatura fué de 20 °C.

**5.7.2. Resultados experimentales.-** Los resultados obtenidos para cada concentración constante de hierro, sulfato y fosfato y variable de uranio, se dan en las tablas XXXVIII a XLII. Al igual que en las anteriores experiencias se ajustó a 1, 0,5, 0,55, 0,35 y 0,15 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$  ya que este es el intervalo de concentraciones obtenido corrientemente en la práctica.

La misma capacidad de saturación de la resina para uranio fué en este sistema del 37,5% de la capacidad total de cambio de la misma, valor análogo al obtenido con los anteriores sistemas y corresponde a la disolución concentrando 0,1 g. Fe/l. y 1 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$  Este valor vuelve a confirmarnos la no influencia del Fe a estas bajas concentraciones.

**5.7.3. Representación del equilibrio.-** Análogamente a los sistemas estudiados anteriormente, los datos de equilibrio se han correlacionado por medio de las ecuaciones de Vageler y Freundlich.

Puesto que ya se ha comprobado la influencia de la concentración de Fe en la adsorción de uranio por la resina se han aplicado estas correlaciones para cada concentración constante de hierro, variando tan solo la de uranio en la disolución. Los datos de equilibrio correspondientes se deducen a partir de los dados en las indicadas tablas.

**5.7.3.1. Ecuación de Vageler.-** La representación gráfica de la misma se da en las figuras 20 y 21 para cada concentración de hierro, siendo las ecuaciones respectivas:

**5.7.3.1.1. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 0,1 \text{ g/l.}$**

$$X = \frac{0,4 \cdot a}{3,2 + a}$$

**5.7.3.1.2. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 0,5 \text{ g/l.}$**

$$X = \frac{0,285 \cdot a}{2,14 + a}$$

5.7.3.1.3. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 1 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,33 a}{2,50 + a}$$

5.7.3.1.4. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 2 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,33 a}{2,88 + a}$$

5.7.3.1.5. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 3 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,50 a}{4,66 + a}$$

5.7.1.3.6. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 4 \text{ g/l.}$

$$X = \frac{0,22 a}{1,98 + a}$$

En estas expresiones:

$X = \text{g. } \text{U}_3\text{O}_8/\text{g. resina forma nitrato.}$

$a = \text{g. } \text{U}_3\text{O}_8/\text{l. iniciales.}$

3.7.3.2. Isoterma de Freundlich.- La corrección a los datos de equilibrio por medio de esta ecuación se da gráficamente en las figuras 22, 23 y 24, siendo las ecuaciones respectivas de las mismas:

5.7.3.2.1. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 0,1 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,0194 X^{1,82}$$

5.7.3.2.2. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 0,5 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,0468 X^{2,06}$$

5.7.3.2.3. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 1 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,030 X^{1,88}$$

5.7.3.2.4. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 2 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,0241 X^{1,76}$$

5.7.3.2.5. Concentración de  $\text{Fe}^{3+} \approx 3 \text{ g/l.}$

$$Y = 0,023 X^{1,66}$$

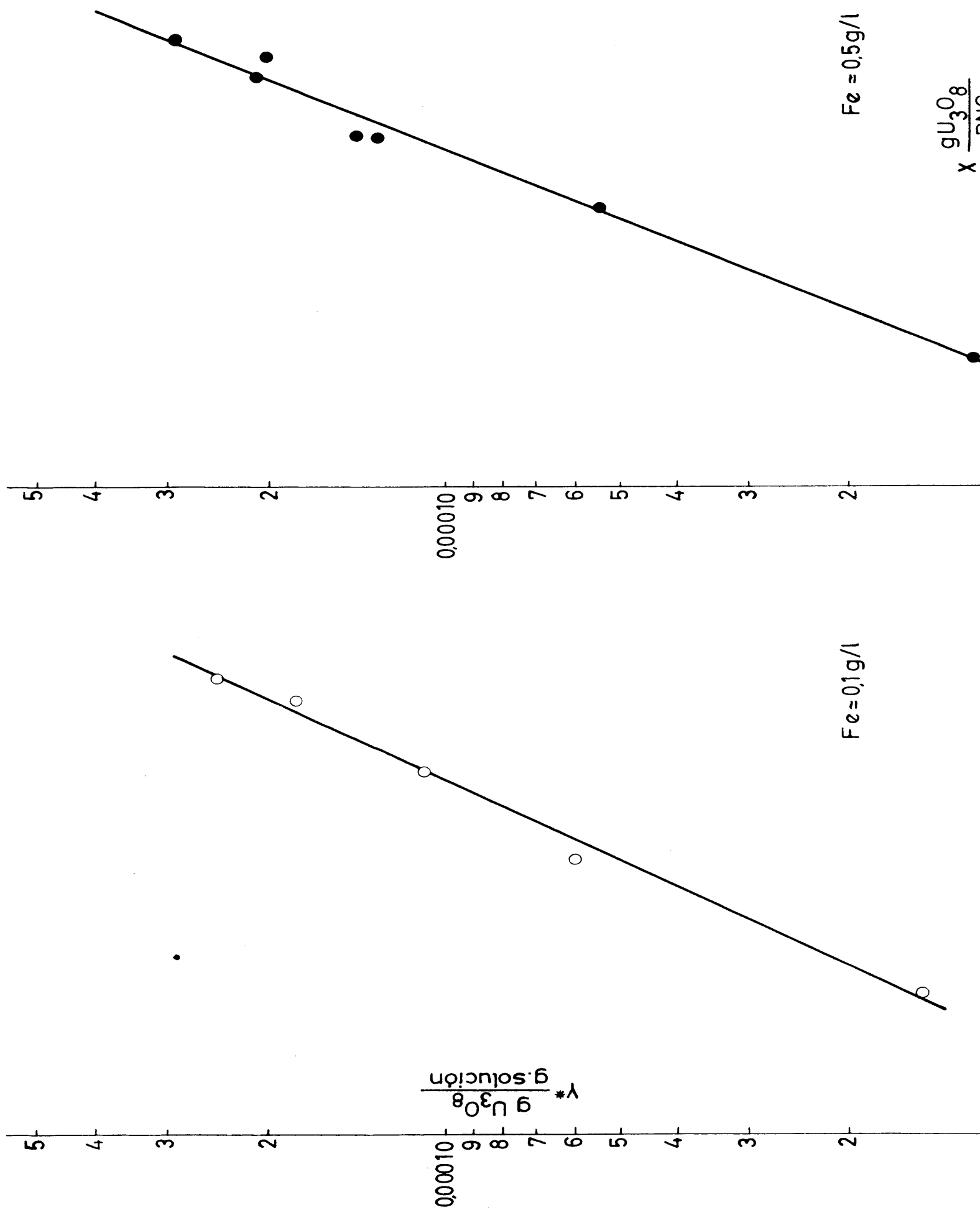


Fig. 23

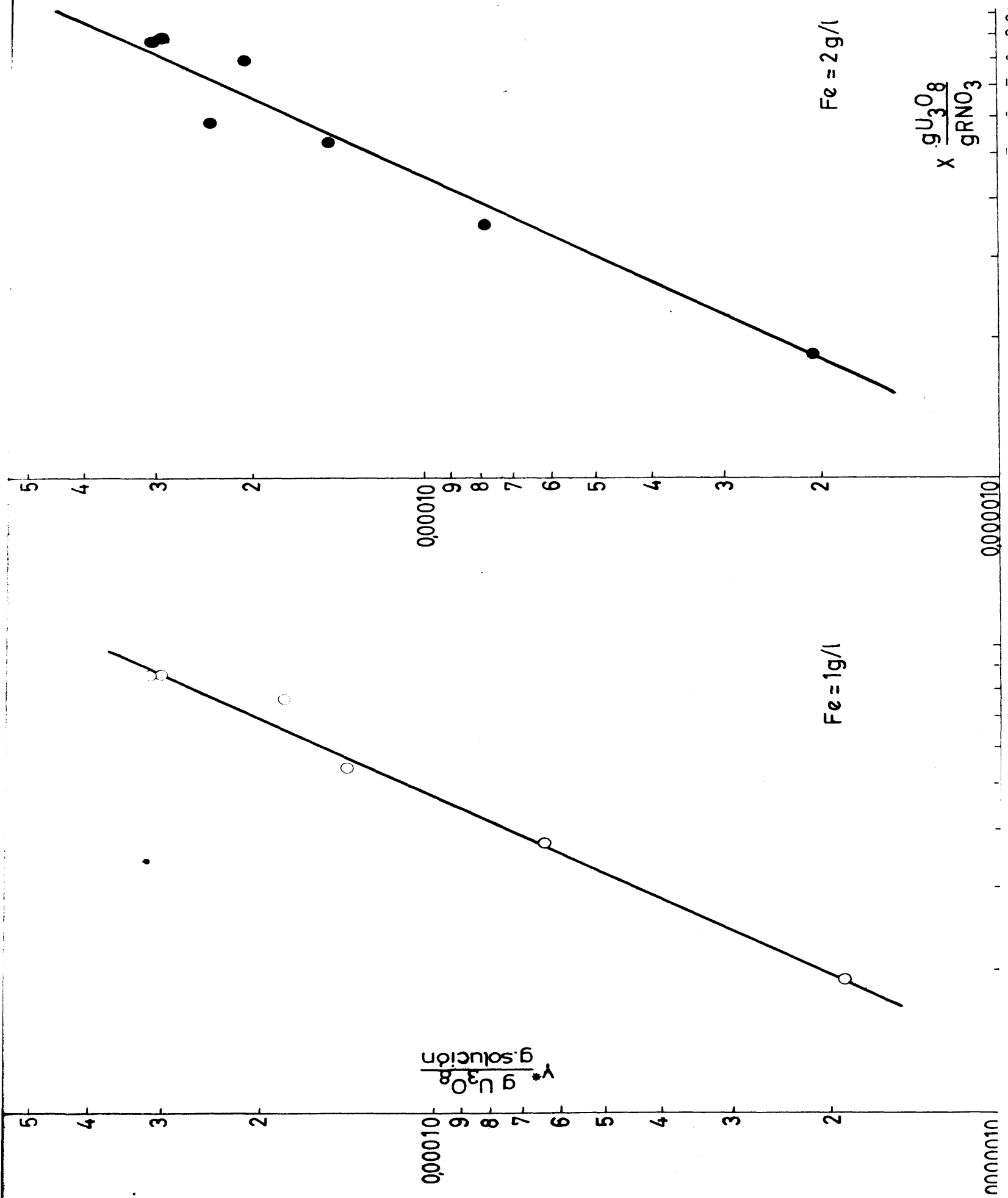


Fig.23

$$Y = 0,0256 X^{1,61}$$

En estas ecuaciones:

$Y = \text{g. U}_3\text{O}_8/\text{l}$  en el equilibrio.

$X = \text{g. U}_3\text{O}_8/\text{g. resina forma nitrato.}$

5.7.4. Discusión de los resultados.— Los coeficientes de distribución para estos sistemas, calculados a partir de los datos de equilibrio deducidos de las ecuaciones de las isotermas se dan en la tabla XLIII.

Comparados los distintos sistemas a través de sus coeficientes de distribución puede observarse la influencia del hierro a medida que aumenta su concentración en la disolución. El efecto desfavorable se manifiesta a partir de concentraciones superiores a 0,5 g. Fe/l. todas las isotermas resultan rectas prácticamente paralelas dentro del intervalo de concentraciones de uranio a que normalmente se trabaja en la práctica, por lo que la interpolación de datos de equilibrio para concentraciones intermedias de Fe resulta fácil.

Si comparamos estos sistemas con los formados con disoluciones ácidas de  $\text{SO}_4^{2-} - \text{UO}_2^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ , a través de sus coeficientes de distribución vemos que para concentraciones de la fase resina inferiores a 0,05 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g.}$  los coeficientes de distribución para este último sistema son superiores a los del sistema en el que está presente el fosfato, lo que indica una mayor afinidad de la resina por el uranio en el primer caso, cosa perfectamente explicable si se tiene en cuenta la presencia en la disolución de un nuevo ión.

El fosfato capaz de competir con el uranio para su fijación sobre la resina a igualdad de las restantes condiciones. Pero a concentraciones superiores de la fase resina los coeficientes de distribución del sistema  $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{Fe}^{3+}$ , son superiores a los del sistema en ausencia de fosfatos. Nuevamente encontramos la confirmación de una influencia favorable del fosfato por encima de una determinada concentración de la disolución, efecto ya comprobado en el estudio del sistema  $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ . En este se vió que a partir de una concentración en equilibrio de la fase resina de 0,045 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g.}$  la presencia de fosfatos en solución favorecía la adsorción de uranio por la resina, hecho que se trató de explicar considerando que el fosfato se adsorbía no como ión  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sino complejoado con el uranio, formando un complejo aniónico del tipo  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ .

A concentraciones de la fase resina de 0,07 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{g.}$ , los coeficientes de distribución de ambos sistemas son prácticamente iguales, lo que indica una compensación del efecto desfavorable del ión  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , por la adsorción del complejo. Los coeficientes de distribución para concentraciones de Fe de 0,1 g/l. aproximadamente son los mismos en el



sistema  $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{Fe}^{3+}$  que en el  $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ , lo que nuevamente nos confirma la no influencia del hierro a estas bajas concentraciones, siendo mucho más desfavorable en este caso la presencia de fosfato.

Resumiendo: a concentraciones inferiores a 0,5 g. Fe/l. la influencia del ión fosfato es más desfavorable que la del hierro para concentraciones de la disolución inferiores a 0,5 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l. A concentraciones superiores a 1 g. Fe/l., este dificulta más la adsorción de uranio que el fosfato.

TABLA XXIX

Logaritmo de las constantes

| Complejo   | ij | $\beta'_{ij}$ | $\beta_{ij}$ | $K_{ij}$ |
|--|----|---------------|--------------|----------|
| $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^-$                           | 10 | 3,0           | 0,1          | 0,9      |
| $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$                        | 11 | 3,9           | 1,8          | -1,6     |
| $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$                         | 20 | 5,5           | 0,1          | 1,3      |
| $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4^-$  | 21 | 6,6           | 0,3          | 2,4      |
| $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$                         | 22 | 8,1           | 0,1          | 3,9      |
| $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$                       | 30 | 7,4           | 0,1          | 1,1      |
| $\text{UO}_2(2\text{H}_2\text{PO}_4; \text{H}_3\text{PO}_4)$   | 31 | 8,8           | 0,3          | 2,5      |
| $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4; 2\text{H}_3\text{PO}_4)^-$ | 32 | 11,1          | 0,1          | 4,8      |
| $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^{2-}$                    | 33 | 11,6          | 0,1          | 5,3      |

TABLA XXX

| S o l u c i o n               |       |                           |   | R e s i n a |   |
|-------------------------------|-------|---------------------------|---|-------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe    | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>-</sup><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/g.<br>% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,98                          | 0,115 | 0,59                      | 0,32  | 1,80        | 0,315   |
| 0,76                          | 0,100 | 0,66                      | 0,19  | 1,90        | 0,271   |
| 0,54                          | 0,087 | 0,81                      | 0,11  | 1,80        | 0,205   |
| 0,36                          | 0,095 | 1,32                      | 0,044   | 1,85        | 0,151   |
| 0,18                          | 0,091 | 2,54                      | 0,011   | 1,90        | 0,081   |

— En el equilibrio.

TABLA XXXI

| S o l u c i ó n               |       |                           |   | R e s i n a |   |
|-------------------------------|-------|---------------------------|---|-------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe    | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>-</sup><br>g/l. | pH<br>final | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/g.<br>% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 1,00                          | 0,485 | 2,32                      | 0,32  | 1,80        | 0,324   |
| 0,76                          | 0,450 | 2,97                      | 0,18  | 1,90        | 0,276   |
| 0,50                          | 0,470 | 4,00                      | 0,11  | 1,83        | 0,229   |
| 0,34                          | 0,450 | 6,65                      | 0,047   | 1,82        | 0,140   |
| 0,19                          | 0,440 | 11,50                     | 0,010   | 1,90        | 0,086   |

— En el equilibrio.

TABLA XXXII

| S o l u c i ó n               |      |                           |  | R e s i n a |                                 |
|-------------------------------|------|---------------------------|--|-------------|---------------------------------|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe   | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )<br>g/l. | pH          | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |
| g/l.                          | g/l. |                           |  | final       | mmol/g. fijado                  |
| 0,96                          | 0,95 | 4,95                      | 0,32                                     | 1,82        | 0,305                           |
| 0,76                          | 0,89 | 5,90                      | 0,20                                     | 1,90        | 0,267                           |
| 0,54                          | 0,87 | 8,05                      | 0,12                                     | 1,80        | 0,200                           |
| 0,31                          | 0,89 | 14,10                     | 0,048                                    | 1,78        | 0,125                           |
| 0,19                          | 0,89 | 23,0                      | 0,013                                    | 1,85        | 0,084                           |
| - En el equilibrio.           |      |                           |  |             |                                 |

TABLA XXXIII

| S o l u c i ó n               |      |                           |  | R e s i n a |                                 |
|-------------------------------|------|---------------------------|--|-------------|---------------------------------|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe   | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )<br>g/l. | pH          | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |
| g/l.                          | g/l. |                           |  | final       | mmol/g. fijado                  |
| 0,98                          | 1,90 | 9,70                      | 0,37                                     | 1,78        | 0,290                           |
| 0,74                          | 1,78 | 12,00                     | 0,20                                     | 1,90        | 0,257                           |
| 0,56                          | 1,80 | 16,20                     | 0,15                                     | 1,84        | 0,197                           |
| 0,32                          | 1,84 | 28,90                     | 0,054                                    | 1,80        | 0,127                           |
| 0,20                          | 1,86 | 46,70                     | 0,018                                    | 1,80        | 0,086                           |
| - En el equilibrio.           |      |                           |  |             |                                 |

TABLA XXXIV

| S o l u c i ó n               |      |          |   |       | R e s i n a                   |                                 |  |
|-------------------------------|------|----------|---|-------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe   | Fe/U     | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>-</sup> | pH    | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |  |
| g/l.                          | g/l. | relación | g/l.  | final | mmol/g.                       | fijado                          |  |
| 1,00                          | 3,00 | 15,00    | 0,39  | 1,83  | 0,290                         | 61,0                            |  |
| 0,74                          | 2,75 | 18,60    | 0,26  | 1,85  | 0,229                         | 65,0                            |  |
| 0,57                          | 2,75 | 24,00    | 0,17  | 1,78  | 0,191                         | 70,2                            |  |
| 0,32                          | 2,82 | 49,00    | 0,062   | 1,80  | 0,123                         | 81,0                            |  |
| 0,19                          | 2,75 | 70,00    | 0,024   | 1,80  | 0,079                         | 87,5                            |  |

- En el equilibrio.

TABLA XXXV

| S o l u c i ó n               |      |          |   |       | R e s i n a                   |                                 |  |
|-------------------------------|------|----------|---|-------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Fe   | Fe/U     | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>-</sup> | pH    | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |  |
| g/l                           | g/l. | relación | g/l.  | final | mmol/g.                       | fijado                          |  |
| 1,02                          | 3,85 | 18,9     | 0,43  | 1,80  | 0,281                         | 58,0                            |  |
| 0,75                          | 3,60 | 24,1     | 0,27  | 1,80  | 0,229                         | 64,0                            |  |
| 0,59                          | 3,60 | 30,5     | 0,21  | 1,75  | 0,182                         | 64,5                            |  |
| 0,33                          | 3,75 | 57,0     | 0,074   | 1,79  | 0,122                         | 77,5                            |  |
| 0,19                          | 3,50 | 92,0     | 0,025   | 1,80  | 0,078                         | 87,0                            |  |

- En el equilibrio.

TABLA XXXVI

| X                                    | D      | D      | D       | D       | D        | D       |
|--------------------------------------|--------|--------|---------|---------|----------|---------|
| g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /g. | Fe 0,1 | Fe 0,5 | Fe 1,00 | Fe 2,00 | Fe 3,000 | Fe 4,00 |
| 0,02                                 | 2370   | 2300   | 1940    | 1570    | 1080     | 875     |
| 0,03                                 | 1360   | 1310   | 1130    | 950     | 665      | 552     |
| 0,04                                 | 915    | 895    | 770     | 650     | 480      | 398     |
| 0,05                                 | 670    | 658    | 575     | 490     | 365      | 309     |
| 0,07                                 | 424    | 415    | 364     | 316     | 245      | 236     |
| 0,09                                 | 297    | 295    | 259     | 231     | 183      | 158     |
| 0,10                                 | 255    | 252    | 230     | 202     | 162      | 140     |

TABLE XXVII

| S o l u c i o n                      |                         |                                       |            | R e s i n a               |   |                              |   |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------|---|------------------------------|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | Fe<br>g/l. | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )—<br>g/l. | UO <sub>2</sub> —<br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,93                                 | 17,49                   | 0,29                                  | 0,080      | 0,43                      | 0,25                                      | 0,325                        | 72,00                                     |
| 0,79                                 | 18,08                   | 0,20                                  | 0,110      | 0,70                      | 0,18                                      | 0,284                        | 77,00                                     |
| 0,54                                 | 18,24                   | 0,21                                  | 0,125      | 1,15                      | 0,11                                      | 0,205                        | 79,50                                     |
| 0,34                                 | 14,20                   | 0,20                                  | 0,100      | 1,47                      | 0,060                                     | 0,133                        | 82,50                                     |
| 0,16                                 | 18,20                   | 0,20                                  | 0,100      | 3,13                      | 0,015                                     | 0,069                        | 90,50                                     |

— En el equilibrio

TABLA XXXVIII

| S o l u c i o n                       |                         |                                       |            |                           | R e s i n a   |  |   |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------|---|--|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | Fe<br>g/l. | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>-</sup><br>g/l. | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,93                                  | 17,61                   | 0,20                                  | 0,44       | 2,38                      | 0,29  | 0,305                                    | 69,00                                     |
| 0,79                                  | 17,90                   | 0,20                                  | 0,41       | 2,60                      | 0,20  | 0,274                                    | 74,50                                     |
| 0,53                                  | 17,97                   | 0,21                                  | 0,46       | 4,34                      | 0,13  | 0,191                                    | 75,50                                     |
| 0,34                                  | 14,50                   | 0,20                                  | 0,49       | 7,29                      | 0,053   | 0,137                                    | 84,50                                     |
| 0,15                                  | 17,78                   | 0,19                                  | 0,50       | 16,70                     | 0,012   | 0,066                                    | 92,00                                     |

— En el equilibrio

TABLA XXXIX

| S o l u c i o n                       |                         |                                       |            | R e s i n a               |   |  |  |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------|---|--|--|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | Fe<br>g/l. | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )—<br>g/l. | UO <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>mmol/g. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado. |
| 0,93                                  | 20,82                   | 0,20                                  | 0,90       | 4,85                      | 0,30                                      | 0,300                                    | 67,50                                      |
| 0,74                                  | 16,80                   | 0,20                                  | 0,99       | 6,70                      | 0,18                                      | 0,260                                    | 75,50                                      |
| 0,54                                  | 17,00                   | 0,20                                  | 0,99       | 9,20                      | 0,14                                      | 0,191                                    | 74,50                                      |
| 0,34                                  | 15,97                   | 0,20                                  | 0,98       | 14,50                     | 0,064                                     | 0,132                                    | 81,50                                      |
| 0,16                                  | 17,29                   | 0,19                                  | 0,92       | 28,70                     | 0,019                                     | 0,067                                    | 88,00                                      |

— En el equilibrio.



**TABLA XL**

| S o l u c i ó n |        |          |      | R e s i n a     |                |             |            |
|-----------------|--------|----------|------|-----------------|----------------|-------------|------------|
| $U_3O_8$        | $SO_4$ | $P_2O_5$ | Fe   | Fe/U            | $(U_3O_8)^{+}$ | $UO_2^{2+}$ | % $U_3O_8$ |
| g/l.            | g/l.   | g/l.     | g/l. | relación molar. | g/l.           | mmol/g.     | fijado     |
| 0,94            | 16,45  | 0,22     | 1,75 | 9,60            | 0,29           | 0,310       | 69,50      |
| 0,79            | 16,63  | 0,20     | 1,70 | 10,80           | 0,21           | 0,270       | 73,50      |
| 0,54            | 15,38  | 0,22     | 1,76 | 16,40           | 0,15           | 0,186       | 72,50      |
| 0,34            | 17,10  | 0,20     | 1,90 | 28,00           | 0,081          | 0,1235      | 76,50      |
| 0,16            | 15,40  | 0,20     | 2,10 | 66,00           | 0,021          | 0,0756      | 87,00      |

+ En el equilibrio.

TABLA · XLI

| S o l u c i o n |        |          |      | R e s i n a                |              |             |                      |
|-----------------|--------|----------|------|----------------------------|--------------|-------------|----------------------|
| $U_3O_8$        | $SO_4$ | $P_2O_5$ | Fe   | Fe/U<br>relación<br>molar. | $(U_3O_8)^+$ | $UO_2^{2+}$ | % $U_3O_8$<br>fijado |
| g/l.            | g/l.   | g/l.     | g/l. |                            | g/l.         | mmol/g.     |                      |
| 0,98            | 15,39  | 0,20     | 2,90 | 15,30                      | 0,36         | 0,295       | 63,50                |
| 0,95            | 15,44  | 0,20     | 2,76 | 14,60                      | 0,33         | 0,295       | 65,50                |
| 0,76            | 14,81  | 0,19     | 3,06 | 20,25                      | 0,25         | 0,243       | 67,00                |
| 0,55            | 19,38  | 0,20     | 3,06 | 27,80                      | 0,16         | 0,186       | 71,00                |
| 0,56            | 15,13  | 0,20     | 3,06 | 27,40                      | 0,17         | 0,186       | 69,50                |
| 0,55            | 16,23  | 0,21     | 2,75 | 25,00                      | 0,17         | 0,181       | 69,00                |
| 0,36            | 14,92  | 0,20     | 2,80 | 39,00                      | 0,10         | 0,124       | 72,50                |

+ En el equilibrio.

TABLA XLII

| S o l u c i ó n                       |                                      |                                       |            | R e s i n a               |   |   |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------|---|---|
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>g/l. | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup><br>g/l. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>g/l. | Fe<br>g/l. | Fe/U<br>relación<br>molar | (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>†</sup><br>g/l. | % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>fijado |
| 0,93                                  | 15,13                                | 0,20                                  | 3,75       | 20,20                     | 0,39  | 58,00                                     |
| 0,73                                  | 14,95                                | 0,20                                  | 3,65       | 25,00                     | 0,27  | 71,50                                     |
| 0,55                                  | 15,55                                | 0,23                                  | 3,62       | 32,80                     | 0,20  | 63,50                                     |
| 0,38                                  | 19,65                                | 0,22                                  | 3,45       | 45,00                     | 0,120   | 68,50                                     |
| 0,17                                  | 14,08                                | 0,20                                  | 4,00       | 118,00                    | 0,039   | 73,00                                     |

† En el equilibrio.

TABLA XLIII

| X                                    |      |      |           |     |           |     |           |
|--------------------------------------|------|------|-----------|-----|-----------|-----|-----------|
| g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /g. |      | D    | Fe 0,1 g. | D   | Fe 0,5 g. | D   | Fe 1,0 g. |
|                                      |      | D    | Fe 2,00g. | D'  | Fe 3,0 g. | D   | Fe 4,0 g. |
| 0,02                                 | 1280 | 1380 | 800       | 579 | 440       | 337 | 282       |
| 0,03                                 | 920  | 905  | 590       | 442 | 337       | 282 | 234       |
| 0,04                                 | 730  | 660  | 470       | 365 | 234       | 199 | 173       |
| 0,05                                 | 609  | 520  | 398       | 314 | 199       | 173 | 160       |
| 0,07                                 | 464  | 363  | 309       | 253 | 214       | 173 | 160       |
| 0,09                                 | 376  | 276  | 253       | 214 | 199       | 173 | 160       |
| 0,10                                 | 343  | 251  | 235       | 199 | 173       | 160 | 160       |

## 6.- ENSAYOS CON SOLUCIONES OBTENIDAS EN LA LIXIVIACION DE MINERALES ESPAÑOLES DE URANIO.-

### 6.1. Influencia en el equilibrio de otros iones presentes en disolución.-

En las anteriores experiencias tan solo se ha tenido en cuenta la influencia en el equilibrio de aquellos iones que dada su concentración en las disoluciones de ataque ácido de minerales de uranio pueden competir fuertemente con el mismo para su fijación por la resina.

Sin embargo, es posible que las correlaciones de equilibrio anteriormente deducidas no sean válidas cuando se traten de aplicar a sistemas en los que la fase solución contenga otros iones además de los ya estudiados, iones que aunque a bajas concentraciones pueden interferir en la adsorción del uranio por la resina modificando la posición del punto de equilibrio.

Para comprobar esta influencia de los distintos iones presentes en una disolución de tipo industrial, se han realizado determinaciones de equilibrio a partir de disoluciones de ataque ácido del mineral de Cardena, Córdoba (58) (61); la composición de esta disolución es la que se indica a continuación:

|                                |       |               |
|--------------------------------|-------|---------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ..... | 0,12 g/l.     |
| Fe <sup>3+</sup>               | ..... | 0,57 "        |
| SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>   | ..... | 8,00 "        |
| MgO                            | ..... | 0,2-0,50 g/l. |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ..... | 0,1-0,35 "    |
| SiO <sub>2</sub>               | ..... | 0,1-0,35 "    |
| CaO                            | ..... | 60-250 mg/l.  |
| CuO                            | ..... | 20-60 "       |
| MnO                            | ..... | 10-50 "       |
| SrO                            | ..... | 4-10 "        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ..... | 1-4 "         |
| CoO                            | ..... | 0,5-2 "       |
| SnO                            | ..... | 0,2-0,5 "     |
| PbO                            | ..... | 0,4-1 "       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ..... | 0,2-0,5 "     |
| NiO                            | ..... | 0,1-0,5 "     |

La concentración inicial de uranio de esta disolución fué de 0,16 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l., ajustandose esta concentración á 1,0, 0,75, 0,60 y 0,50 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. añadiendo en cada caso la cantidad necesaria de uranio como UO<sub>3</sub>. Cada ensayo se realizó por duplicado en condiciones análogas a las empleadas para la determinación de los diagramas de equilibrio, es decir, a temperatura de 20°C y pH = 1,80. La relación re -

sina-solución fué en todos los casos de 1:50.

Los resultados obtenidos así como los valores teóricos predichos a partir de las ecuaciones de Vageler y Freundlich correspondientes a concentraciones de Fe aproximadamente igual a 0,50 g/l. en el sistema uranio-sulfato-fosfato-hierro se dan en la tabla XLIV.

TABLA XLIV

| a<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l.<br>(inicial) | X<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /g. | Y<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l.<br>(teórico) | Y<br>g. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /l.<br>(exper.) |
|--|---|--|---|
| 0,92   | 0,085                                     | 0,295  | 0,300<br>0,300  |
| 0,73   | 0,072                                     | 0,210  | 0,220<br>0,210  |
| 0,61   | 0,063                                     | 0,155  | 0,160<br>0,150  |
| 0,51   | 0,055                                     | 0,120  | 0,120<br>0,120  |

Como se vé los resultados obtenidos experimentalmente no difieren de los predichos a partir de las relaciones de equilibrio indicadas. Por tanto, la influencia de los restantes iones presentes en la disolución en la posición del equilibrio es nula, siendo las únicas interferencias a considerar en este tipo de disoluciones las debidas a los iones sulfato, bisulfato, fosfato e hidrógeno, pudiendo a partir de las correlaciones dadas para sistemas en los que están presentes en disolución estos iones conjuntamente, predecirse la posición del punto de equilibrio sin mas que conocer la composición inicial de la disolución.

#### 6.2. Influencia del ión fosfato en la recuperación de uranio por Cambio de Ión.-

En 5.5. se estudió la influencia del ión fosfato en la posición del equilibrio entre resina Zerolit FF - disoluciones ácidas de uranio, encontrándose que la presencia de fosfatos en la disolución favorecía la fijación de uranio sobre la resina por encima de una determinada concentración de uranio en la disolución. Este hecho, a primera vista paradójico, trato de explicarse suponiendo la formación de un nuevo complejo del tipo (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>UO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

En la Bibliografía existente sobre la recuperación de uranio por cambio de ión de disoluciones procedentes de la lixiviación ácida de distintos tipos de minerales no se encuentra ninguna alusión a este efecto introducido por el ión fosfato, hasta fecha muy reciente (63), posterior a la terminación de este trabajo, efecto que se tra -

uranio.

Este efecto ha podido ser comprobado en el transcurso de este trabajo en experiencias de laboratorios confirmadas por resultados obtenidos en Planta Industrial, durante el estudio realizado para la recuperación de uranio por cambio de Ion de disoluciones procedentes de la lixiviación ácida sulfúrica del mineral de Albalá (Cáceres). La diferencia fundamental entre este mineral y otros del mismo tipo tratados industrialmente para la recuperación de uranio estriba en su alto contenido de  $P_2O_5$ , 1,5%, ya que en el resto de los minerales estudiados rara vez excede del 0,3%. Como consecuencia inmediata de este alto contenido en  $P_2O_5$  se presentan serias dificultades en su tratamiento y posterior recuperación del uranio en forma de concentrado; refiriendonos unicamente a la recuperación por cambio de ión expondremos algunos de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio y en Planta Industrial, que confirman la influencia del ión fosfato en la capacidad de carga de la resina cambiadora. En la tabla XLV se dá el análisis espectrográfico semicuantitativo del indicado mineral.

TABLA XLV

Análisis espectrográfico semicuantitativo del mineral de Albalá.

| Determinado.                   | Concentración %. | Determinado                    | Conc. % |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|
| Ag <sub>2</sub> O              | 0,001            | MnO                            | 0,8     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12               | MoO <sub>3</sub>               | 0,01    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,1              | Na <sub>2</sub> O              | 0,4     |
| BaO                            | 0,003            | NiO                            | 0,004   |
| CaO                            | 0,08             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,5     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,004            | PbO                            | 0,004   |
| CuO                            | 0,06             | SiO <sub>2</sub>               | 40      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8                | SnO                            | 0,004   |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,004            | TiO <sub>2</sub>               | 0,02    |
| K <sub>2</sub> O               | 1                | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,005   |
| Li <sub>2</sub> O              | 0,04             | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,15    |
| MgO                            | 0,05             |                                |         |

=====

6.2.1. Ensayos de laboratorio.- Aunque en estas experiencias se estudiaron de una manera sistemática las distintas variables que pueden influir en las fases de carga y elución de una instalación de Cambio de Ión para la recuperación de uranio de una disolución de alto contenido en fosfatos con objeto de determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de la misma, nos limitaremos a exponer algunos de los resultados obtenidos y que confirman la influencia de dicho ión en la adsorción de uranio por una resina cambiadora con el consiguiente aumento de la capacidad de carga de la misma.

Para verificar estos ensayos se dispuso de un sistema de cua-

tres columnas, tres en serie en fase de carga y una en elución; cada columna contiene un lecho de resina Zerolit FF de 125 ml. La alimentación de las distintas columnas se hizo con frascos de Mariotte, fijándose los caudales por medio del volumen pasado en un tiempo determinado. Una descripción detallada de la instalación así como de su funcionamiento se encuentra en la bibliografía (62).

6.2.1.1. Características de la disolución a tratar.- Con objeto de disponer de suficiente cantidad de disolución de analogas características para todos los ensayos a realizar, se realizó una lixiviación con ácido sulfurico de 600 Kg. del citado mineral previamente désmostrados. El pH final de ataque fué de 0,8 y la relación solido-líquido de 1:3,5. La pulpa así obtenida se decanta y filtra, ajustando posteriormente el pH de la disolución con lechada de cal al 10% p/p hasta un valor de 1,7-1,8 considerando como óptimo para la fijación del uranio sobre la resina sin que se produzca la precipitación del fosfato de uranilo. Durante el periodo de ajuste de pH se produce una abundante precipitación de fosfato de aluminio.

El liquido filtrado se analizó para  $U_3O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_4^{2-}$ , y  $Fe_2O_3$  unicos iones que dadas las características del mineral y las condiciones de ataque son capaces de fijarse sobre la resina cambiadora en cantidades apreciables. El analisis de la disolución se realizó periódicamente con objeto de comprobar las alteraciones sufridas durante el tiempo de almacenamiento; los resultados obtenidos se dan en la tabla XLVI.

6.2.1.2. Resultados obtenidos.- El control de la fase de carga se realiza por medio de contaje  $\propto$  de muestras de las soluciones influentes y efluentes de la primera columna del ciclo, realizado en un detector de centelleo modelo J.E.N. DC-2 acoplado a un equipo con escala de 100 modelo J.E.N. E-6. La muestra tomada es de dos mililitros en cápsula de acero inoxidable de 38 mm. de diámetro y 4 mm. de altura. El tiempo de exposición de la muestra es de 15 minutos; para este tiempo el error estadístico probable en las condiciones de medida es de  $\pm 10\%$ .

Una típica curva de carga obtenida por contaje  $\propto$  con este tipo de disolución se da en la figura 25; se observan en ella dos puntos de ruptura, lo que parece indicar que la fijación del uranio tiene lugar en dos etapas distintas; las curvas de carga obtenidas con otros tipos de disoluciones de menor contenido en fosfatos tan solo presentan un punto de ruptura y son equivalentes al primer tramo de la aquí representada. El primero se alcanza para una capacidad de carga de aproximadamente 70-75 g.  $U_3O_8$  por litro de resina, que es el valor normal de la misma cuando se trabaja con disoluciones de muy bajo contenido en  $P_2O_5$ .

Esta estabilización de los contajes de las muestras una vez alcanzado el primer punto de ruptura parece indicar que ocurre una nueva fijación de uranio sobre la resina, con el consiguiente aumento de su capacidad. El alto contaje de la solución efluente de la primera columna del ciclo, indica que el contenido en uranio de la misma es

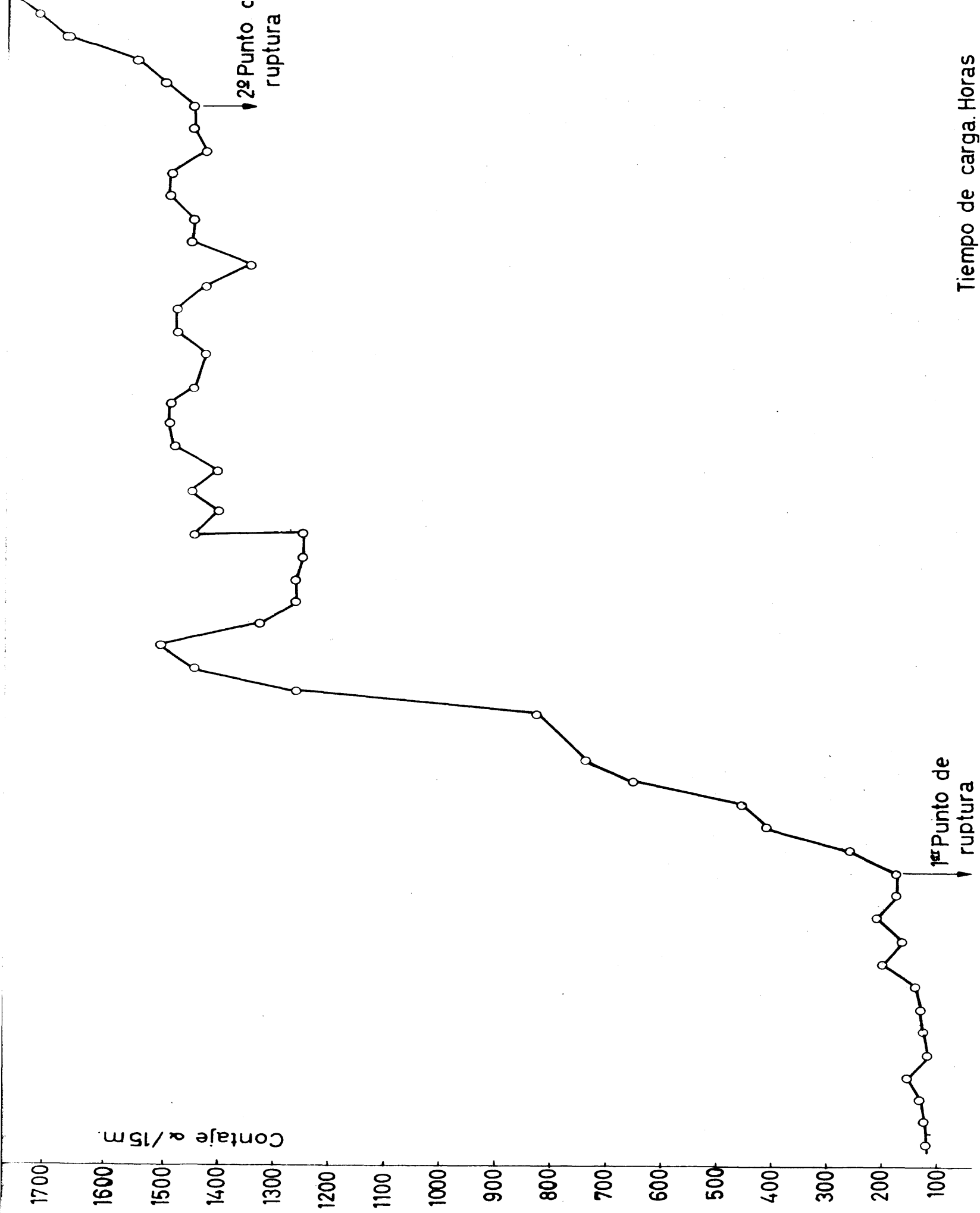


Fig. 2

bastante elevado, por lo que la fijación en la segunda etapa supone tan solo una pequeña fracción del uranio total contenido en la solución de carga. No obstante por análisis de los efluentes residuales de la tercera columna del ciclo realizado sobre muestras medias del afluente durante todo el ciclo se ha encontrado que en las condiciones de trabajo, 4 minutos de tiempo de contacto entre ambas fases, la concentración era siempre inferior a 0,001 g.  $U_3O_8$ /l., lo que supone una recuperación superior al 99,7% del uranio total influente.

La evidencia de que parte del uranio se ha fijado sobre la resina favorecido por la presencia de fosfatos en la disolución se tiene con el estudio de las curvas de elución de la misma. Como eluyente se empleo una disolución de  $NaNO_3$  acidulada con  $HNO_3$ ; en todos los casos la concentración de  $NO_3^-$  se mantuvo constante e igual a 1,1N variando tan solo la concentración relativa de sal y ácido.

TABLA XLVI

| Tiempo de almacenamiento,<br>días, | $U_3O_8$<br>g/l. | $P_2O_5$<br>g/l. | $Fe_2O_3$<br>g/l. | $SO_4=$<br>g/l. |
|------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 0                                  | 0,44             | 3,52             | 0,21              | 9,18            |
| 15                                 | 0,42             | 3,06             | 0,24              | 9,18            |
| 30                                 | 0,43             | 3,52             | 0,26              | 9,28            |
| 45                                 | 0,42             | 3,48             | 0,24              | 9,42            |

El primer eluyente ensayado fué el 0,8N  $NaNO_3$  - 0,3N  $HNO_3$ , con un tiempo de contacto de 20 minutos, concentraciones inferiores de ácido no fueron ensayadas para prevenir la posible precipitación de fosfato de uranilo sobre la resina. Los resultados obtenidos se incluyen en las tablas XLVII y LI. La cantidad de uranio eluída fué de 125,2 g  $U_3O_8$  por litro de resina; puesto que la capacidad para uranio con la mayor parte de las disoluciones de las que se encuentran referencias en la bibliografía y con las soluciones obtenidas en el tratamiento de los restantes minerales españoles en el tratamiento de los restantes minerales españoles de uranio nunca es superior a 75 g.  $U_3O_8$ /l. resina supone un aumento en la capacidad de carga para uranio del 67%.

Se aumentó la acidez del eluyente a 0,4, 0,5 y 0,6N en  $HNO_3$  con los resultados indicados en las tablas XLVIII a LIII. En todos los casos el aumento encontrado en la capacidad de carga de la resina fue de un 40% aproximadamente.

En la figura 26 se han representado conjuntamente las curvas de elución de  $U_3O_8$  para cada tipo de eluyente; se observa que a medida que aumenta la acidez del eluyente va aumentando la concentración de  $U_3O_8$  en las primeras fracciones de aluído, y puesto que la capacidad de carga es analoga en todos los casos, esto se traduce en un estrechamiento de la curva, disminuyendo la concentración en las colas de la elución. La completa elución del uranio se logra tanto antes cuanto mas alta es la acidez del eluyente.



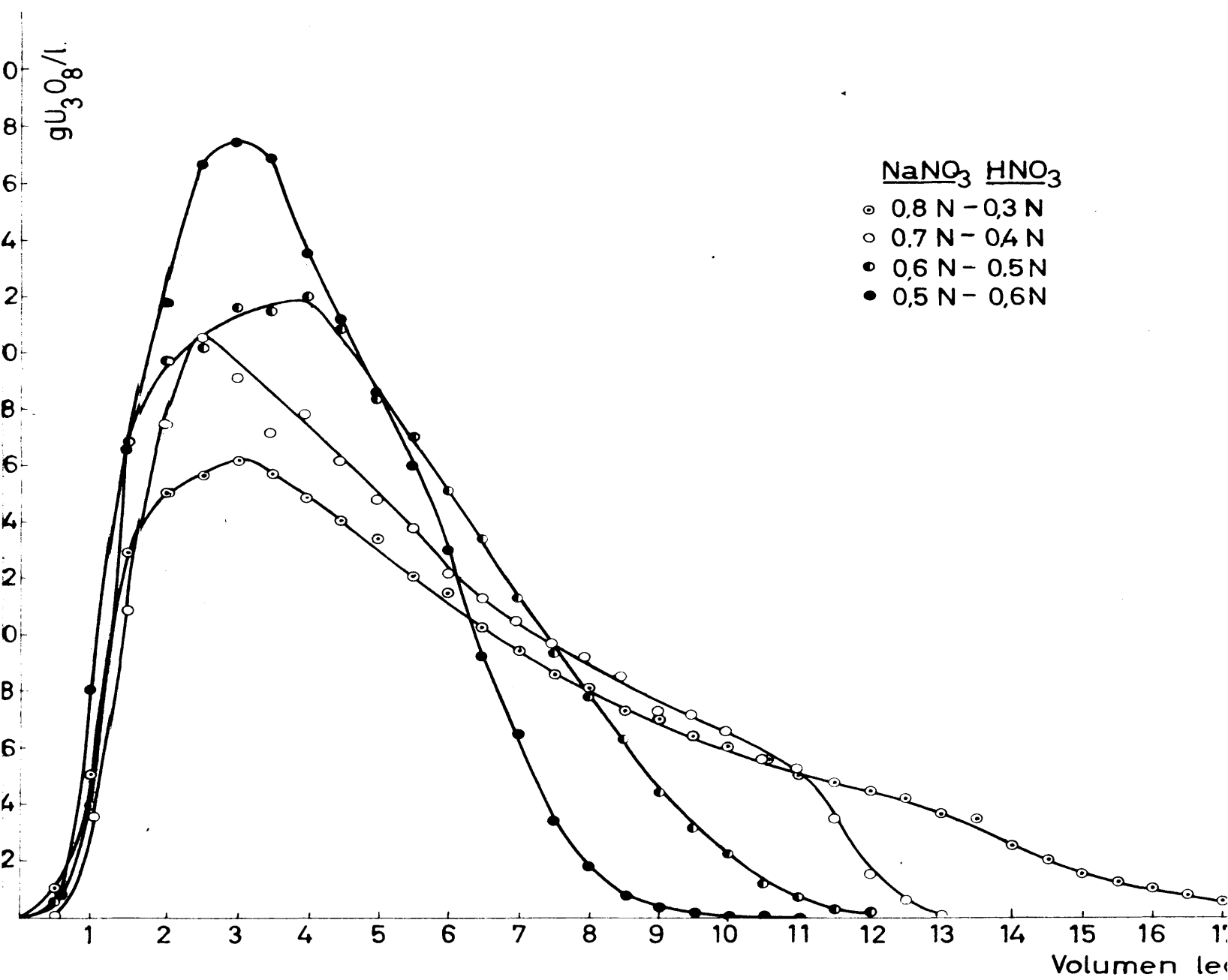


Fig.26

tos y fosfatos para los distintos eluyentes, figuras 27 y 28, nos encontramos con los siguientes hechos:

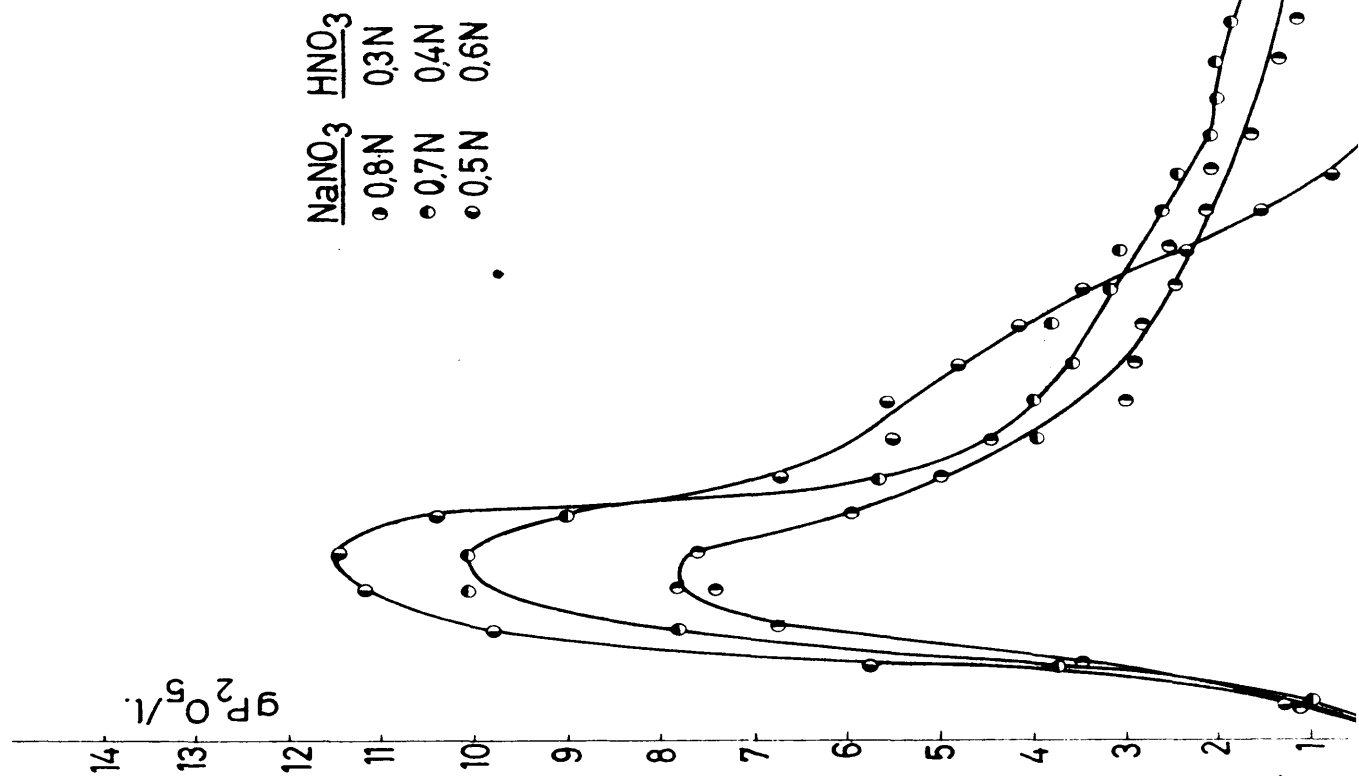
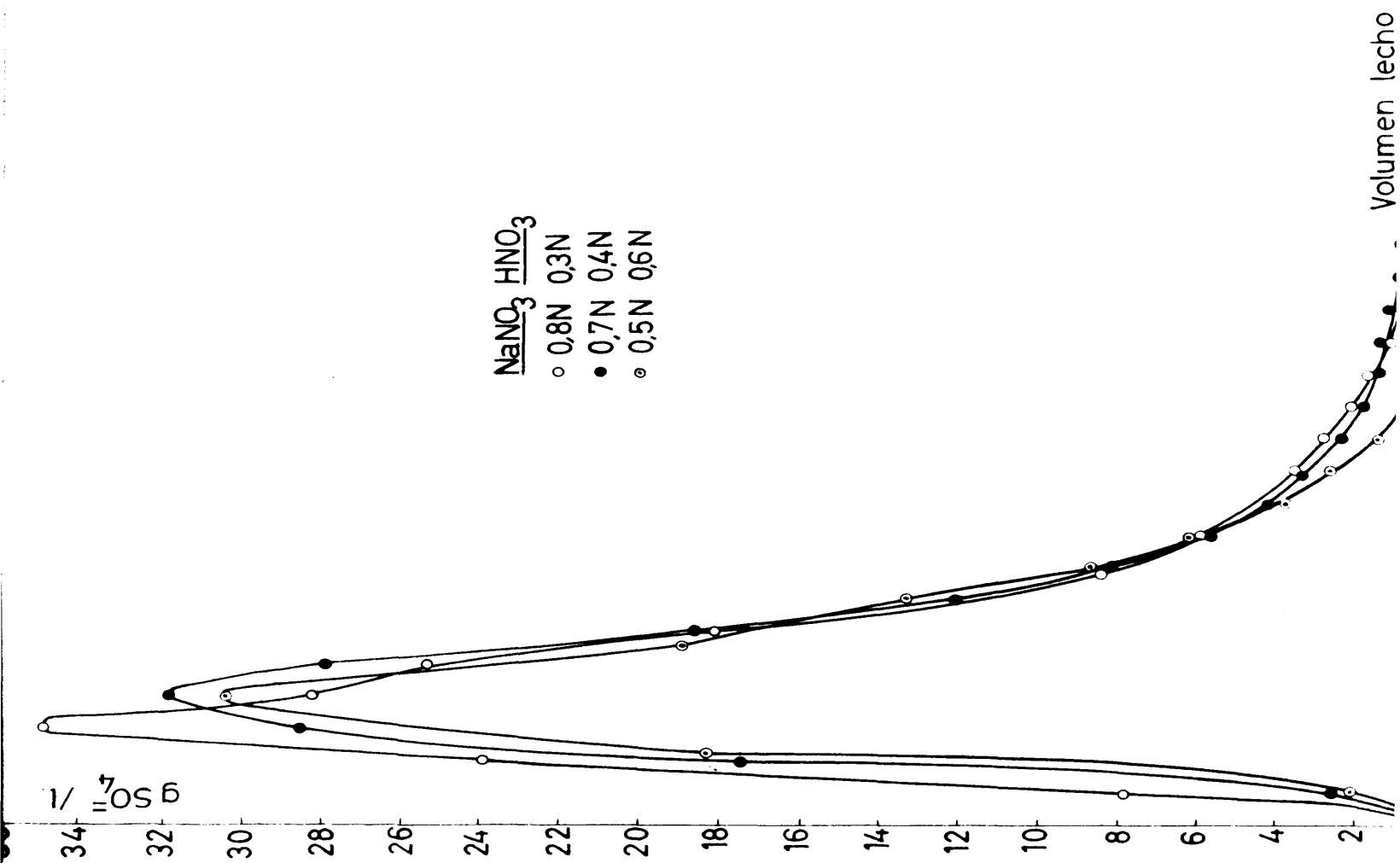
Al aumentar la acidez del eluyente las curvas de elución de sulfatos permanecen invariables, lo cual indica que para nada afecta este aumento de la acidez a la elución del uranio complejoado con el ión sulfato. Este efecto ya habia sido comprobado anteriormente (62) encontrandose que una acidez superior a 0,3N en nada afecta a la eficacia del eluyente tratandose de resinas cargadas con el uranio de disoluciones analogas a la aqui estudiada pero de mas bajo contenido de fosfatos.

Sin embargo, las curvas de elución de fosfatos tienen afectadas por la acidez del eluyente en el mismo sentido que el uranio, es decir se produce un estrechamiento de la curva y un aumento en la concentración de las primeras fracciones de eluido a medida que aumenta la acidez. La forma de las curvas de elución de  $U_3O_8$  y  $P_2O_5$  es totalmente analoga.

Es evidente que parte del uranio está fijo sobre la resina ligado de alguna manera al ión fosfato; se suponen dos posibles mecanismos de fijación: a) complejoado con el fosfato en forma de un complejo aniónico del tipo  $(H_2PO_4)UO_2^-$ . b) Precipitado como fosfato de uranilo en el interior de la resina. Ambos explican de una manera lógica el aumento de la capacidad de la resina para uranio, ya que en el primer caso para una misma cantidad de uranio la cantidad de miliequivalentes necesarios para el cambio es menor en este caso que si todo el uranio está complejoado con el sulfato formando un complejo del tipo  $(SO_4)_3UO_2^{4-}$ .

Ahora bien, el hecho de que al aumentar la acidez aumente la concentración de  $P_2O_5$  y  $U_3O_8$  en las primeras fracciones eluidas de la columna se puede explicar suponiendo que debido a la alta concentración de fosfatos en la disolución de carga, al llegar la resina a una determinada concentración de uranio se produzca la precipitación dentro de la misma del fosfato de uranilo cuya solubilidad aumenta a medida que lo hace la acidez. Esto tambien explicaria los dos puntos de ruptura encontrados en las curvas de carga por contaje, pudiendo ocurrir la fijación dentro de un primer periodo del uranio complejoado con el ión sulfato, y una vez alcanzado el primer punto de ruptura seguir la fijación de uranio en forma de fosfato de uranilo precipitado en el interior de la resina. Con objeto de comprobar esta suposición se eluyó la resina una vez alcanzado el primer punto de ruptura con un eluyente 0,6N  $NaNO_3$  - 0,5N  $HNO_3$ ; los resultados obtenidos se dan en la tabla LIV. La capacidad de la resina fué de 96,6 g.  $U_3O_8$  por litro de resina con un aumento del 28% respecto a la obtenida en ausencia de fosfatos. Si comparamos las curvas de elución de  $U_3O_8$  y  $P_2O_5$ , figura 29, con las obtenidas cuando se agotó la capacidad de carga de la resina se ve que son analogas, con las diferencias introducidas por la menor carga de la resina.

Por tanto, es evidente que la fijación de uranio ligado con fosfato ocurre desde un principio y no solo en una segunda fase de



Figs. 27-28

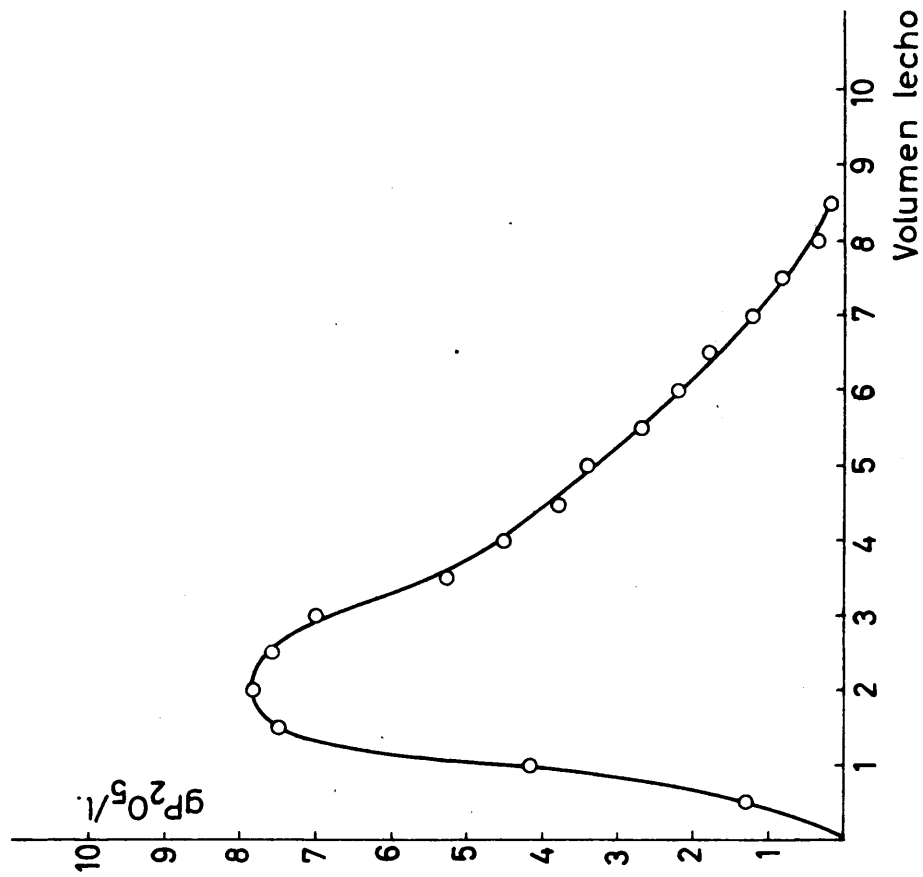
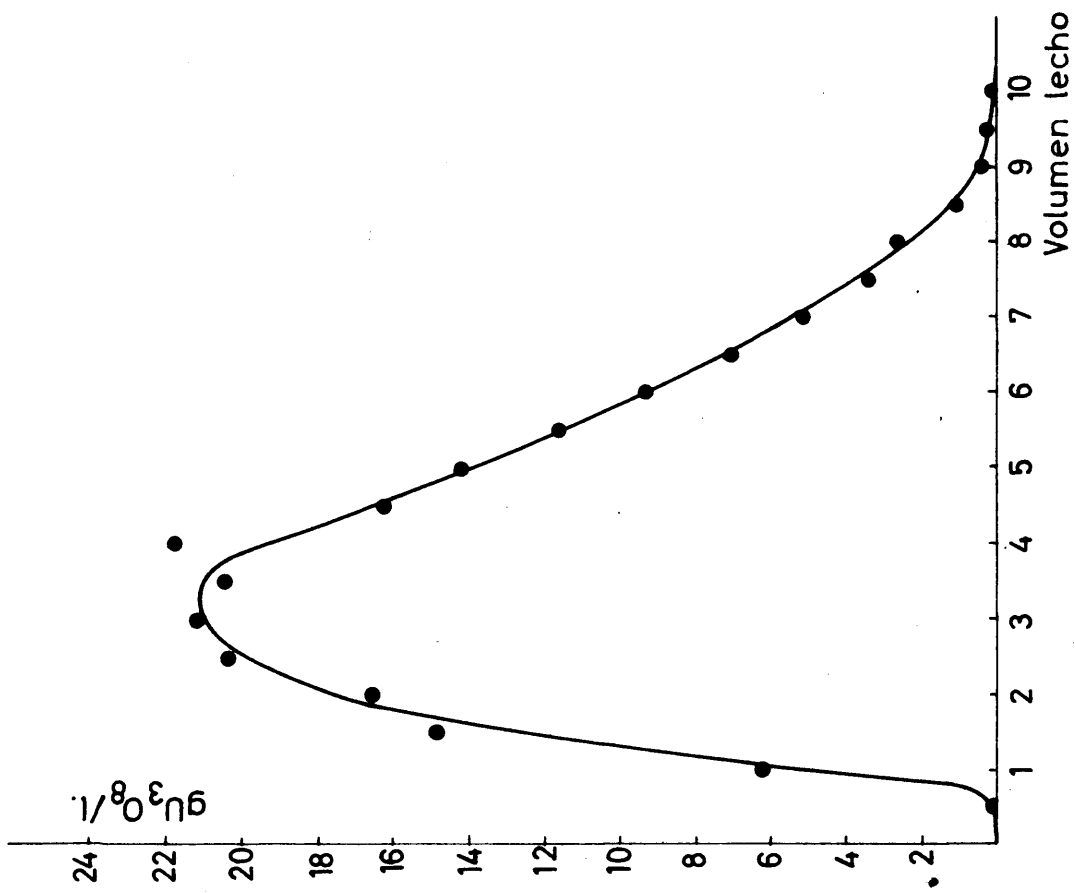


Fig.29

precipitación aunque es posible que se den ambos mecanismos simultáneamente.

6.2.2. Resultados obtenidos en Planta Industrial.- Igualmente puede ser comprobada la influencia del ión fosfato en la adsorción de uranio por resina Zerolit FF con los resultados obtenidos en la Planta de Uranio de Andujar perteneciente a la Junta de Energía Nuclear.

La instalación de cambio iónico de dicha Planta está constituida por cuatro columnas conteniendo cada una un lecho de resina Zerolit FF de 4 m<sup>3</sup>. Entre los distintos tipos de minerales para la recuperación de uranio se encuentra el descrito anteriormente, que debido a dificultades surgidas en la clarificación de las disoluciones una vez ajustado el pH no se trató aisladamente sino en mezclas con el mineral procedente de Cardena (Cordoba) (66) de análogos características pero de mas bajo contenido en fosfatos. La relación en que ambos minerales fueron mezclados fué de 9:1 (Cardena Albalá)- Con esta relación la disolución a tratar por cambio de ión tenía las siguientes características: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: 0,45-0,50 g/l.; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,45-0,50 g/l.; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 8-9 g/l.; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,5-2,0 g/l.

La concentración de uranio es superior a la encontrada en 5.5. como limite inferior para que se manifieste el efecto del ión fosfato, que en este caso se verá en parte atenuado por la presencia de concentraciones superiores a 1 g/l. de Fe según se encontró en 5.6.

La capacidad de carga de la resina que antes de introducir la citada mezcla eran de 70-75 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. de resina, fué en todos los casos superior a 90 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. con un valor máximo de 110 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. de resina. En la figura 30 se da una curva de elución para uranio y fosfatos, curvas que como se observa siguen una marcha totalmente análoga, incluso en el brusco cambio de pendiente producido en el quinto volumen de lecho originado por la introducción de eluyente fresco, es decir, exento de uranio, mientras que la fracción anterior era procedente de reciclar las colas de una elución anterior y tenía un contenido en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de 3 g/l. La capacidad obtenida en este caso fué de 109 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> por litro de resina.

Antes de la elución se somete la columna a un lavado ascendente para arrastrar los solidos que hayan podido depositarse sobre el lecho y devolver al mismo su porosidad característica evitando la formación de canales que constituyan direcciones preferentes de flujo. Este lavado se efectua con agua acidulada con ácido sulfúrico a pH 1,8. La concentración media del liquido de lavado antes del tratamiento de este mineral era de 0,1 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l. Realizado el analisis cuando se trató la indicada mezcla se encuentra que la concentración es de 0,25 g. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> como valor medio y el contenido en fosfatos varía desde un valor practicamente nulo a 0,20 g. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l. Aunque durante el ciclo de lavado puede producirse una pequeña elución del uranio absorbido por la resina. Este brusco aumento en la concentración puede deberse a que haya uranio precipitado en la resina en forma de fosfato de uranio según la hipótesis dada anteriormente, uranio que es arrastrado en la fase de lavado.

TABLA    XLVII

$\text{NaNO}_3$  - 0,8 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,3 N

Tiempo de contacto: 20 m.    Capacidad: 125,2 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l.

| Volú-<br>menes<br>lecho | Concen-<br>tración<br>g. $\text{U}_3\text{O}_8$ /l. | g. $\text{U}_3\text{O}_8$ acumu-<br>lados por li-<br>tro de resina. | %<br>Eluido |
|-------------------------|---|---|-------------|
| 0,5                     | 0,098   | - -   | - -         |
| 1,0                     | 5,03  | 2,51  | 2,00        |
| 1,5                     | 12,85   | 8,99  | 7,18        |
| 2,0                     | 14,99   | 16,48   | 13,16       |
| 2,5                     | 15,65   | 24,31   | 19,41       |
| 3,0                     | 16,18   | 32,40   | 25,87       |
| 3,5                     | 15,71   | 40,25   | 32,14       |
| 4,0                     | 14,83   | 47,67   | 38,07       |
| 4,5                     | 14,03   | 54,63   | 43,63       |
| 5,0                     | 13,43   | 61,40   | 49,04       |
| 5,5                     | 12,07   | 67,43   | 53,85       |
| 6,0                     | 11,52   | 73,20   | 58,46       |
| 6,5                     | 10,22   | 78,30   | 62,53       |
| 7,0                     | 9,44  | 83,02   | 66,31       |
| 7,5                     | 8,57  | 87,31   | 69,71       |
| 8,00                    | 8,11  | 91,36   | 72,97       |
| 8,5                     | 7,33  | 95,03   | 75,90       |
| 9,0                     | 7,10  | 98,58   | 78,74       |
| 9,5                     | 6,46  | 101,81  | 81,32       |
| 10,0                    | 5,97  | 104,29  | 82,29       |
| 10,5                    | 5,61  | 107,60  | 85,94       |
| 11,0                    | 5,13  | 110,16  | 87,98       |
| 11,5                    | 4,83  | 112,53  | 89,88       |
| 12,0                    | 4,53  | 114,74  | 91,64       |
| 12,5                    | 4,25  | 116,92  | 93,38       |
| 13,0                    | 3,64  | 118,74  | 94,84       |
| 13,5                    | 3,46  | 120,47  | 96,22       |
| 14,0                    | 2,49  | 121,71  | 97,21       |
| 14,5                    | 1,99  | 122,71  | 98,01       |
| 15,0                    | 1,54  | 123,48  | 98,62       |
| 15,5                    | 1,20  | 124,08  | 99,10       |
| 16,0                    | 0,94  | 124,55  | 99,48       |
| 16,5                    | 0,75  | 124,92  | 99,77       |
| 17,0                    | 0,50  | 125,05  | 99,88       |
| 17,5                    | 0,29  | 125,20  | 100,00      |

TABLA XLVIII

$\text{NaNO}_3$  - 0,7 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,4 N

Tiempo de contacto: 20 m.      Capacidad. 126,2 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l.

| Volú-<br>menes<br>lecho | Concen-<br>tración<br>g. $\text{U}_3\text{O}_8$ /l. | g. $\text{U}_3\text{O}_8$ acumu-<br>lados por litro<br>de resina. | %<br>Eluido |
|-------------------------|---|---|-------------|
| 0,5                     | 0,07  | - -   | - -         |
| 1,0                     | 3,90  | 1,98  | 1,58        |
| 1,5                     | 10,82   | 7,39  | 5,90        |
| 2,0                     | 17,45   | 16,12   | 12,87       |
| 2,5                     | 20,56   | 26,40   | 21,08       |
| 3,0                     | 19,25   | 36,02   | 28,76       |
| 3,5                     | 17,25   | 44,65   | 35,65       |
| 4,0                     | 17,78   | 53,54   | 42,75       |
| 4,5                     | 16,22   | 61,65   | 49,23       |
| 5,0                     | 14,75   | 69,02   | 55,12       |
| 5,5                     | 13,77   | 75,41   | 60,61       |
| 6,0                     | 12,25   | 82,03   | 65,51       |
| 6,5                     | 11,35   | 87,71   | 70,04       |
| 7,0                     | 10,50   | 92,96   | 74,23       |
| 7,5                     | 9,70  | 97,81   | 78,10       |
| 8,0                     | 9,20  | 102,41  | 81,78       |
| 8,5                     | 8,45  | 106,63  | 85,15       |
| 9,0                     | 7,35  | 110,31  | 88,08       |
| 9,5                     | 7,20  | 113,91  | 90,96       |
| 10,0                    | 6,50  | 117,16  | 93,55       |
| 10,5                    | 5,48  | 119,90  | 95,74       |
| 11,0                    | 5,20  | 122,50  | 97,82       |
| 11,5                    | 3,38  | 124,19  | 99,17       |
| 12,0                    | 1,53  | 124,95  | 99,70       |
| 12,5                    | 0,39  | 125,15  | 99,94       |
| 13,0                    | 0,15  | 125,20  | 100,00      |

TABLA XLIX

$\text{NaNO}_3$  - 0,6 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,5 N

Tiempo de contacto : 20 m.      Capacidad: 129,71 g. $\text{U}_3\text{O}_8$ /l.

| Volú-<br>menes<br>lecho | Concen-<br>tración<br>g. $\text{U}_3\text{O}_8$ /l. | g. $\text{U}_3\text{O}_8$ acumu-<br>lados por litro<br>de resina | %<br>Eluido |
|-------------------------|---|--|-------------|
| 0,5                     | 0,50  | - -  | - -         |
| 1,0                     | 5,68  | 3,09   | 2,38        |
| 1,5                     | 16,80   | 11,49  | 8,85        |
| 2,0                     | 19,66   | 21,32  | 16,43       |
| 2,5                     | 20,23   | 31,43  | 24,23       |
| 3,0                     | 21,62   | 42,24  | 32,57       |
| 3,5                     | 21,54   | 53,01  | 40,87       |
| 4,0                     | 21,95   | 63,99  | 49,33       |
| 4,5                     | 20,81   | 74,40  | 57,35       |
| 5,0                     | 18,35   | 83,57  | 64,42       |
| 5,5                     | 16,95   | 92,04  | 70,96       |
| 6,0                     | 15,05   | 99,57  | 76,76       |
| 6,5                     | 13,40   | 106,27   | 81,93       |
| 7,0                     | 11,20   | 111,87   | 86,24       |
| 7,5                     | 9,30  | 116,52   | 89,83       |
| 8,0                     | 7,83  | 120,43   | 92,84       |
| 8,5                     | 6,33  | 123,60   | 95,28       |
| 9,0                     | 4,45  | 125,82   | 97,00       |
| 9,5                     | 3,21  | 127,43   | 98,24       |
| 10,0                    | 2,20  | 128,53   | 99,09       |
| 10,5                    | 1,24  | 129,15   | 99,56       |
| 11,0                    | 0,67  | 129,48   | 99,82       |
| 11,5                    | 0,30  | 129,63   | 99,94       |
| 12,0                    | 0,15  | 129,71   | 100,00      |



TABLA L

$\text{NaNO}_3$  - 0,5 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,6 N

Tiempo de contacto: 20 m.      Capacidad 120,97 g.  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l.}$

| Volú-<br>menes<br>lecho | Concen-<br>tración<br>g. $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l}$ | g. $\text{U}_3\text{O}_8$ acumu-<br>lados por litro<br>de resina. | %<br>Eluido |
|-------------------------|--|---|-------------|
| 0,5                     | 0,08   | - -   | - -         |
| 1,0                     | 7,95   | 4,01  | 3,31        |
| 1,5                     | 16,55  | 12,29   | 10,15       |
| 2,0                     | 21,79  | 23,18   | 19,16       |
| 2,5                     | 26,70  | 36,53   | 30,19       |
| 3,00                    | 27,52  | 50,29   | 41,57       |
| 3,5                     | 26,78  | 63,68   | 52,64       |
| 4,0                     | 23,50  | 75,43   | 62,35       |
| 4,5                     | 21,20  | 86,03   | 71,11       |
| 5,0                     | 18,55  | 95,31   | 78,78       |
| 5,5                     | 15,90  | 103,26  | 85,36       |
| 6,0                     | 13,05  | 109,78  | 90,75       |
| 6,5                     | 9,25   | 114,41  | 94,57       |
| 7,0                     | 6,55   | 117,68  | 97,28       |
| 7,5                     | 3,38   | 119,37  | 98,67       |
| 8,0                     | 1,85   | 120,30  | 99,44       |
| 8,5                     | 0,76   | 120,68  | 99,76       |
| 9,0                     | 0,27   | 120,81  | 99,86       |
| 9,5                     | 0,14   | 120,88  | 99,92       |
| 10,0                    | 0,07   | 120,91  | 99,95       |
| 10,5                    | 0,06   | 120,94  | 99,97       |
| 11,0                    | 0,07   | 120,97  | 100,00      |

TABLA LI

$\text{NaNO}_3$  - 0,8 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,3 N

Elución de sulfatos y fosfatos. Tiempo de contacto 20 m.

| Volúmenes<br>lecho | Concentración<br>g. $\text{P}_2\text{O}_5$ /L | Concentración<br>g. $\text{SO}_4$ =/l. |
|--------------------|---|--|
| 0,5                | 1,34  | 7,76                                   |
| 1,0                | 3,47  | 23,94                                  |
| 1,5                | 6,76  | 34,79                                  |
| 2,0                | 7,85  | 28,25                                  |
| 2,5                | 7,59  | 25,29                                  |
| 3,0                | 5,94  | 18,09                                  |
| 3,5                | 4,96  | 17,96                                  |
| 4,0                | 4,48  | 8,34                                   |
| 4,5                | 2,96  | 5,58                                   |
| 5,0                | 2,83  | 4,31                                   |
| 5,5                | 2,78  | 3,41                                   |
| 6,0                | 2,45  | 2,77                                   |
| 6,5                | 2,50  | 2,03                                   |
| 7,0                | 2,09  | 1,58                                   |
| 7,5                | 2,06  | 1,17                                   |
| 8,0                | 1,59  | 0,87                                   |
| 8,5                | 1,90  | 0,85                                   |
| 9,0                | 1,32  | 0,56                                   |
| 9,5                | 1,22  | 0,43                                   |
| 10,0               | 1,46  | 0,29                                   |
| 10,5               | 1,18  | 0,25                                   |
| 11,0               | 1,03  | 0,23                                   |
| 11,5               | 1,03  | 0,17                                   |
| 12,0               | 1,00  | 0,16                                   |
| 12,5               | 0,95  | 0,16                                   |
| 13,0               | 0,73  | 0,16                                   |

TABLA LII

$\text{NaNO}_3$  - 0,7 N

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,4 N

Elución de Sulfatos y Fosfatos. Tiempo de contacto: 20m.

| Volúmenes<br>lecho | Concentración<br>g. $\text{P}_2\text{O}_5$ /l. | Concentración<br>g. $\text{SO}_4$ =/l |
|--------------------|--|---------------------------------------|
| 0,5                | 0,99   | 2,61                                  |
| 1,0                | 3,68   | 17,44                                 |
| 1,5                | 7,75   | 28,51                                 |
| 2,0                | 10,05  | 31,76                                 |
| 2,5                | 10,10  | 27,87                                 |
| 3,0                | 9,00   | 18,54                                 |
| 3,5                | 5,65   | 11,92                                 |
| 4,0                | 3,96   | 8,12                                  |
| 4,5                | 4,02   | 5,75                                  |
| 5,0                | 3,61   | 4,19                                  |
| 5,5                | 3,76   | 3,43                                  |
| 6,0                | 3,15   | 2,42                                  |
| 6,5                | 3,06   | 1,93                                  |
| 7,0                | 2,56   | 1,67                                  |
| 7,5                | 2,38   | 1,42                                  |
| 8,0                | 2,04   | 1,08                                  |
| 8,5                | 1,94   | 0,92                                  |
| 9,0                | 1,96   | 0,68                                  |
| 9,5                | 1,83   | 0,57                                  |
| 10,0               | 1,58   | 0,58                                  |
| 10,5               | 1,38   | 0,50                                  |
| 11,0               | 1,11   | 0,55                                  |
| 11,5               | 0,77   | 0,51                                  |
| 12,0               | 0,31   | 0,50                                  |

TABLA LIII

$\text{NaNO}_3$  - 0,5

Eluyente

$\text{HNO}_3$  - 0,6 N

Elución de Fosfatos y Sulfatos. Tiempo de contacto : 20 m.

| Volumenes<br>lecho | Concentración<br>g. $\text{P}_2\text{O}_5$ /l | Concentración<br>g. $\text{SO}_4$ =/l. |
|--------------------|---|--|
| 0,5                | 1,30  | 2,17                                   |
| 1,0                | 5,76  | 18,28                                  |
| 1,5                | 9,80  | 20,37                                  |
| 2,0                | 11,20   | 30,41                                  |
| 2,5                | 11,45   | 18,87                                  |
| 3,0                | 10,40   | 19,11                                  |
| 3,5                | 6,70  | 13,24                                  |
| 4,0                | 5,50  | 8,47                                   |
| 4,5                | 5,55  | 5,79                                   |
| 5,0                | 4,77  | 3,71                                   |
| 5,5                | 4,14  | 2,38                                   |
| 6,0                | 3,40  | 1,31                                   |
| 6,5                | 2,29  | 0,78                                   |
| 7,00               | 1,53  | 0,46                                   |
| 7,5                | 0,74  | 0,23                                   |
| 8,0                | 0,34  | 0,23                                   |
| 8,5                | 0,10  | 0,22                                   |

TABLA LIV

$\text{NaNO}_3$  - 0,6 N

Eluyen te

$\text{HNO}_3$  - 0,5 N

Tiempo de contacto: 20 m. Capacidad 96,6 g.  $\text{U}_3\text{O}_8$ /l

| Volú-<br>menes<br>lecho | Concen-<br>tración<br>g. $\text{U}_3\text{O}_8$ /l | g. $\text{U}_3\text{O}_8$ acumu-<br>lados por li -<br>tro de resina. | Concentra-<br>ción.<br>g. $\text{P}_2\text{O}_5$ /l. |
|-------------------------|--|--|--|
| 0,5                     | 0,05   | - -  | 1,35   |
| 1,0                     | 6,25   | 3,15   | 4,20   |
| 1,5                     | 14,92  | 10,60  | 7,50   |
| 2,0                     | 16,47  | 18,83  | 7,85   |
| 2,5                     | 20,40  | 29,03  | 7,60   |
| 3,0                     | 21,22  | 39,64  | 7,00   |
| 3,5                     | 20,40  | 49,84  | 5,25   |
| 4,0                     | 21,69  | 60,74  | 4,55   |
| 4,5                     | 16,22  | 68,85  | 3,83   |
| 5,0                     | 14,25  | 75,97  | 3,44   |
| 5,5                     | 11,65  | 81,80  | 2,72   |
| 6,0                     | 9,35   | 86,47  | 2,19   |
| 6,5                     | 7,15   | 90,05  | 1,78   |
| 7,0                     | 5,25   | 92,62  | 1,25   |
| 7,5                     | 3,45   | 94,40  | 0,86   |
| 8,0                     | 2,73   | 95,76  | 0,33   |
| 8,5                     | 0,98   | 96,25  | 0,18   |
| 9,0                     | 0,41   | 96,46  | - -  |
| 9,5                     | 0,15   | 96,54  | - -  |
| 10,0                    | 0,06   | 96,60  | - -  |

## CONCLUSIONES

1).- La aplicación de la ley de acción de masas a un proceso de cambio iónico, viene condicionada por el exacto conocimiento de la distribución de las distintas especies iónicas en solución, no siendo posible su aplicación en la forma más simple.

2).- En el sistema Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$ , el valor de la constante de equilibrio permanece invariable e igual a  $1,53 \times 10^2$  si se corrige para actividades de la fase solución, al menos para concentraciones de la disolución menores que 0,1M en ácido sulfúrico. En estas condiciones la fase resina se comporta como ideal.

3).- En el sistema Resina Zerolit FF -  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , y para concentraciones de la disolución menores que 0,1M en sulfatos, la constante de equilibrio, corregida para actividades de la fase solución tienen un valor medio de  $1,42 \times 10^3$ .

4).- En ambos sistemas, la afinidad de la resina por el ión sulfato se muestra a pH mayor que 0,9, aumentando esta afinidad de una manera lineal con el pH en el sistema resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$ .

5).- La aplicación de la isoterma de Freundlich para relacionar las concentraciones de equilibrio en las fases solución y resina en un proceso de cambio iónico está justificado admitiendo un límite de validez para la misma. Su aplicación al sistema resina Zerolit FF -  $H_2SO_4$  es válida hasta valores de  $Y = 0,0194$  eq./l. para el ión sulfato y hasta  $Y = 0,209$  eq./l. para el ión bisulfato.

6).- Con el sistema Resina zerolit FF -  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , las isothermas tienen un límite de validez para valores de  $Y \leq 0,110$  eq./l. para el ión sulfato y  $Y \leq 0,135$  eq./l. para el ión bisulfato.

7).- En el sistema Resina Zerolit FF -  $UO_2^{++} + SO_4^{=}$  la influencia de la concentración de sulfato en la disolución en el equilibrio no se manifiesta hasta concentraciones de 0,245M para una concentración en uranio de la disolución de 1 g.  $U_3O_8$ /l. Al disminuir la concentración de uranio el límite de influencia de los sulfatos se alarza siendo de 0,30 M/l. para una concentración de 0,35 g.  $U_3O_8$ /l.

8).- La correlación de los valores de las concentraciones iniciales de la disolución y de las de equilibrio en ambas fases se han realizado por medio de la ecuación de Vageler y Freundlich.

9).- La adsorción de uranio por la resina en el equilibrio, es tanto mas eficaz cuanto mas baja es la concentración de la disolución. Para concentraciones superiores a 0,075 g.  $U_3O_8$ /g. resina (correspondiente a una concentración inicial de la disolución de 0,8 g.  $U_3O_8$ /l.), los coeficientes de distribución del sistema solo experimentan pequeñas variaciones permaneciendo la eficacia practicamente

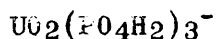
invariable.

10).- Para una concentración dada de uranio y sulfatos de la disolución el aumento de la concentración de fosfatos en la misma no influye en la posición del punto de equilibrio, dentro de un intervalo de 0,01-0,40 g.  $\text{P}_{205}/\text{l.}$

11).- La correlación de los datos de equilibrio del sistema  $\text{U}_{308} - \text{SO}_4^{=} - \text{PO}_4^{=}$  se ha realizado por medio de las ecuaciones de Vageler y Freundlich.

12).- A partir de una concentración inicial de la disolución de 0,35 g.  $\text{U}_{308}/\text{l.}$  aproximadamente, la presencia de fosfatos en la disolución favorece la adsorción de uranio por la resina. Por debajo de este nivel, los coeficientes de Distribución para este sistema son inferiores a los del sistema  $\text{U}_{308} + \text{SO}_4^{=}$ , indicando el efecto perjudicial de los fosfatos mientras que por encima de la indicada concentración son superiores.

Este hecho se explica suponiendo que a partir de una determinada concentración de uranio de la disolución, los fosfatos se adsorben complejados con el uranio, dando un complejo aniónico del tipo:



13).- En el sistema resina Zerolit FF -  $\text{U}_{308} + \text{SO}_4^{=} + \text{Fe}^{3+}$ , la correlación de datos de equilibrio es posible efectuarla por medio de las ecuaciones de Vageler y Freundlich. Las isoterms resultan rectas prácticamente paralelas en el intervalo de concentraciones empleado en la práctica, facilitando la interpolación de datos de equilibrio.

14).- Para concentraciones inferiores a 0,5 f.  $\text{Fe}/\text{l.}$  de la disolución, la influencia del mismo en el equilibrio es prácticamente despreciable. Por encima de este valor se encuentra una marcada influencia en la adsorción de uranio por la resina; las mayores diferencias corresponden al paso de 1 a 2 g.  $\text{Fe}/\text{l.}$  Sin embargo, el efecto perjudicial va atenuándose a medida que crece la concentración de uranio de la disolución, teniendo todas las isoterms la misma ordenada en el origen prácticamente.

15).- Comparada la influencia del Fe y del fosfato en el equilibrio se encuentra que hay un límite por debajo del cual el fosfato perjudica más la adsorción de uranio que el hierro. El límite de influencia depende en cada caso de la concentración de hierro y uranio en la disolución. A partir de una concentración inicial de la misma de 0,45 g.  $\text{U}_{308}/\text{l.}$  aproximadamente, el fosfato perjudica menos la fijación de uranio por la resina que el Fe, independientemente de la concentración de este último.

16).- En el sistema resina Zerolit FF -  $\text{U}_{308} + \text{SO}_4^{=} + \text{PO}_4^{=} + \text{Fe}$ , análogamente a los sistemas anteriores, los datos de equilibrio se han correlacionado por medio de las ecuaciones de Vageler y Freundlich para cada concentración de Fe. Estudiando los coeficientes de Distribu -

ción se observa que el efecto desfavorable del Fe queda compensado en parte si hay fosfatos presentes en la disolución.

17).- La aplicación de las isoterms de equilibrio a disoluciones obtenidas en la lixiviación ácida de minerales españoles de uranio para predecir la posición del punto de equilibrio, conduce a resultados satisfactorios, indicando que la influencia de los restantes iones presentes en este tipo de disoluciones, en el equilibrio Resina-Disolución es nula.



BIBLIOGRAFIA

- (1).- V. Rothmund y G.Kornfeld. Z. Anorg. Chem. 103, 129 (1918)  
108, 215 (1919).
- (2).- G.Wiegner y H. Jenny. Kolloid-Z. 43, 268 (1927).
- (3).- G.Wiegner. J. Soc. Chem. Ind. 50, 655 (1931).
- (4).- H. Jenny. J. Phys. Chem. 36, 2219 (1932).
- (5).- A. Renold. Kolloid-Beihefte. 43, 1 (1935).
- (6).- R. Kunin y R.J.Myers. Ion exchange resins. Wiley. N.Y.  
2<sup>a</sup> Ed.
- (7).- G.E.Boyd, J.Schubert y A.V.Adamson. J. Am. Chem. Soc. 69,  
2818 (1947).
- (8).- H. Jenny. J. Phys. Chem. 40, 501 (1936).
- (9).- L.E.Davis. J. Phys. Chem. 49, 473 (1945).
- (10).- C. Krishnamoorthy, L.E. Davis y R.Overstreet. Science. 108,  
439 (1948).
- (11).- E. Hogfeldt. Acta Chem. Scand. 9, 151 (1955).
- (12).- W.C.Bauman y J. Eichhorn. Ind. Eng. Chem. 39, 1453 (1947).
- (13).- W.C.Bauman y J. Eichhorn. J. Am. Chem. Soc. 69, 2830,  
(1947).
- (14).- H.P.Gregor. J. Am. Chem. Soc. 70, 1293 (1948).
- (15).- H.P.Gregor. J. Am. Chem. Soc. 73, 642 (1951).
- (16).- E. Glueckauf. Proc. Roy.Soc. 214, 257 (1952).
- (17).- J.F. Duncan. Proc. Roy. Soc. 214, 344 (1952).
- (18).- G. Boyd y Soldano. Z. Elektrochem. 57, 162 (1953).
- (19).- L. Davies y Yeoman. Trans. Faraday Soc. 49, 968 (1953).
- (20).- O.D.Bonner y L.L.Smith. J. Phys.Chem. 61, 326 (1957).
- (21).- W.J.Argesinger y A.W.Davidson. J. Phys. Chem. 56, 92  
(1952).
- (22).- W.C.Bauman y R.M. Wheaton. Ind. Eng. Chem. 43, 1088  
(1951).
- (23).- R.Kunin y F.X.McGarvey. Ind. Eng.Chem. 41, 1265 (1949)
- (24).- H.P. Gregor, J.Belle y B.A. Marcus. J.Am. Chem. Soc. 77,  
2713 (1955).
- (25).- N.W.Frisch y F.H.McGarvey. A.I.Ch.E. Symposium serie 53  
nº 22 (1958).
- (26).- T. Yamabe. J. Chem. Soc. Japan. 57, 701 (1954).

- (27).- T.Yamabe. J. Chem. Soc. Japan. 58, 188 (1955).
- (28).- T. Yamabe. J. Chem. Soc. Japan. 58, 186 (1955).
- (29).- T. Yamabe. J. Chem. Soc. Japan. 58, 191 (1955).
- (30).- H. Sobue. J. Polymer. Sci. 20, 567 (1956).
- (31).- E. Gutierrez Rios y J. Cano. Anales Edaf. y fisiol. vegetal, 13, 791 (1954).
- (32).- L.A.Kraus y F. Nelson. J. Am. Chem. Soc. 80, 4154 (1958).
- (33).- G.R.Price, R.J. Perreti y S. Shwartz. Anal. Chem. 25, 322 (1953).
- (34).- M.D.Hassialis y R.C.Musa. Conferencia de Ginebra P/116 (1955).
- (35).- C.J.Madden. National Nuclear Energy Series. VIII-1, 93 (1950).
- (36).- F.S. Grimaldi y M.H.Fletcher. Atomic Energy Com. T.E.I. 219 (1952).
- (37).- S.E. Wiberley, C.F.Coleman y A.A.Smoles. Report C-4 360, 7 (1945).
- (38).- I.M. Kolthoff y E.B.Sandell. Nigar. Buenos Aires. Quimica Analitica Cuantitativa (1943).
- (39).- L.R.Pire y C.G. Gutierrez. Boletin informativo del Instituto Nacional del carbon (1955).
- (40).- H.W.Langridge. US. Atomic Energy. RM0-3001, Febrero 1957.
- (41).- F.P.Treadwell y N.T. Hall. Quimica Analitica. Marin, Barcelona. (1949).
- (42).- R. Kunin y S. Fisher. Analytical Chemistry. 27, 1191 (1955).
- (43).- Laboratory Manual Permutit. The Permutit Co. Nueva York.
- (44).- B. Lopez Perez y L. G. Jodra. J.E.N. 28 (1957).
- (45).- B. Lopez Perez, A. Uriarte, M. Perarnau y L.G. Jodra. Conferencia de Ginebra P/1412 (1958).
- (46).- F.C. Nachod y J. Shubert. Ion Exchange Technology. Academic Press Inc. Nueva York (1956).
- (47).- K.W. Pepper, D.Reichenberg y D.K.Hale. J. Chem. Soc. 3219 (1952).
- (48).- B. Baysal. Conferencia de Ginebra P/1600 (1958).
- (49).- H.S. Harned. The Physical chemistry of electrolytic solutions. Reinhold Publishing Corp. N.Y. 2<sup>a</sup> Ed.(1950).
- (50).- B.E.Conway. Electrochemical Data. Elsevier Publishing Co. (1952).
- (51).- H.S. Harned y W.J. Hamer. J. Am. Chem. Soc. 57, 27 (1935).

- (52).- C. F. Baess. Report ORNL - 2396 (1957)
- (53).- S. Ahrland. Acta Chem. Scand. 5, 1151 (1951).
- (54).- T.V. Arden y G.A. Wood. Journal Chem. Soc. 6, 1596 (1956).
- (55).- T.L.O.Connor. Atomic Energy Comission. ACCO-61 (1954)
- (56).- K. Krauss. Atomic Energy. Report ORNL-661 (1953).
- (57).- G.W. Lower. Atomic Energy Comission. ACCO-68 (1954).
- (58).- C.F. Perea, L.G. Jodra y M. Perarnau. J.E.N. 34 (1958).
- (59).- Y. Marcus. Conferencia de Ginebra. P/1605 (1958).
- (60).- The Associated Scientific and Technical Societies of South Africa. "Uranium in South Africa. 1946-1956". Ed. Hortors Limited. Johannesburg. 2 (1957).
- (61).- R.F.Cellini, T. Batuecas y J. Vera. Conferencia de Ginebra P/1121.
- (62).- B. Lopez Perez. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid. (1959).
- (63).- M.V. Nayak, T.E.S. Murthy y D.V.Bhatnagar. J. Sci. In - dust. Res. 19B (1960).